АКАДЕМИЯ НАУК СССР

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОТДЕЛЕНИЕ ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Д.Н.Соколов

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1981

УДК 543.544 : 541.49 : [546.3]

Соколов Д. Н. **Газовая хроматография летучих комплексов металлов.** М.: Наука, 1981. 123 с.

В монографии рассматривается строение летучих комплексов металлов, методы исследования их летучести и термостойкости, а также вопросы использования летучих хелатов металлов для разделения и анализа металлов методом газовой хроматографии. Приводится справочный материал по существующим методам газохроматографического определения большого числа элементов периодической системы, а также сводка методов синтеза лигандов, дающих летучие комплексы с металлами.

Книга предназначена для химиков-неоргаников и аналитиков, работающих в области определения малых примесей металлов. Табл. 14. Ил. 46. Библиогр. 521 назв.

Ответственный редактор

академик В. И. СПИЦЫН

С $\frac{20506\text{-}360}{055(02)\text{-}81}$ 123-81, кн. 2. 1802000000

ПРЕДИСЛОВИЕ

Газовая хроматография летучих комплексов металлов как самостоятельная область аналитической химии, можно сказать, ведет свое начало с момента выхода в свет книги американских ученых Р. Мошьера и Р. Сиверса «Газовая хроматография хелатов металлов» (М.: Мир, 1967). Прошедшие годы ознаменовались интенсивным развитием исследований в этой области, и настало время подытожить полученные результаты.

Основное внимание в настоящей книге уделено летучим комплексам металлов, пригодным для использования в аналитической газовой хроматографии. Список таких комплексов за последние годы значительно увеличился и в настоящее время включает β-дикетонаты, β-тиокетонаты, β-кетоаминаты, салицилальдиминаты, диалкилдитиокарбаминаты, диалкилдитиофосфинаты, диалкилдитиофосфаты и другие соединения.

Летучие металлоорганические соединения, карбонилы и галогениды металлов, которые трудно синтезируются с количественным выходом или подвержены воздействию кислорода и влаги, мало пригодны для газовой хроматографии и потому не рассматриваются или рассматриваются вкратце.

Метод газовой хроматографии хорошо известен, поэтому мы не рассматриваем теоретические основы метода и газохроматографическую аппаратуру общего назначения, которые подробно описаны во многих специальных монографиях. Подробно обсуждаются только аппаратура и специфические газохроматографические методы, используемые в газовой хроматографии хелатов металлов. Особое внимание обращено на специфическое поведение летучих комплексов металлов в хроматографических колонках и на трудности, с которыми приходится сталкиваться при газохроматографическом определении малых количеств металлов.

Любые критические замечания и пожелания будут приняты с благодарностью.

Хочу выразить свою признательность за помощь в создании этой книги профессору Л. И. Мартыненко, Г. Н. Нестеренко, А. В. Гумановой, Н. И. Булавиной и Н. В. Матвеевой.

Д. Н. Соколов

Глава I

ЛЕТУЧЕСТЬ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Способность многих соединений переходить в газовую фазу без разложения давно используется для их разделения и очистки методами дистилляции, отгонки и сублимации. За последние два десятилетия для разделения и аналитического определения летучих веществ все шире применяется также газовая хроматография, которая благодаря ее универсальности, высокой разрешающей способности и чувствительности завоевала большую популярность среди химиков. Если прежде летучесть соединений для аналитика была чаще всего помехой и даже методы анализа газов обычно основывались на предварительном переводе их в нелетучие формы путем поглощения подходящим реагентом, то с появлением газовой хроматографии, наоборот, исследователи начали изыскивать способы перевода нелетучих соединений в летучие производные. Примером могут служить разработанные за последние годы газохроматографические методы анализа нелетучих жирных кислот, аминокислот и углеводов в виде летучих эфиров и других производных. Вполне естественно, что были предприняты попытки распространить этот метод также на такие, казалось бы, неподходящие объекты, как металлы.

Под летучими соединениями в широком смысле слова понимают вещества, которые могут быть переведены в паровую фазу и вновь сконденсированы без изменения их состава. Таким свойством обладают многие неорганические соединения металлов (галогениды, окислы, карбонилы и др.), а также ряд металлоорганических соединений и комплексов металлов с органическими лигандами. Однако многие летучие галогениды, карбонилы и металлоорганические соединения претерпевают изменения под действием влаги или кислорода либо трудно синтезируются, что ограничивает их использование для практических целей. Наиболее удобны летучие комплексы металлов с органическими лигандами, легко синтезируемые с количественным выходом и устойчивые к кислороду и влаге, что позволяет работать с ними без применения особых предосторожностей.

Наибольший интерес представляют комплексы металлов, обладающие упругостью пара не менее 10 *мм* рт. ст. в интервале температур от комнатной до ~150—200° С. Такие комплексы можно разделять газохроматографически на обычных серийных газовых хроматографах. Они наиболее пригодны также для разделения и очистки металлов методом фракционной сублимации. Впрочем, в ряде случаев удается получить удовлетворительные результаты и с менее летучими соединениями.

Начиная примерно с 1960 г. поиском подходящих соединений металлов занимаются многие исследователи. Хотя летучестью обладают соединения весьма различных типов, нетрудно найти у них ряд общих черт. Наиболее летучи обычно малополярные соединения, в которых связь между металлом и лигандом имеет ковалентный характер. Важно, чтобы молекулы соединения имели минимальную склонность к взаимодействию как между собой, так и с молекулами других соединений. Образование в конденсированной фазе димеров или полимеров резко снижает летучесть. Нежелательно также образование водородных связей между молекулами, аддуктов и внешнесферных комплексов. Координационно ненасыщенные соединения, склонные к образованию гидратов, обычно также обладают плохой летучестью. Рассмотрим в качестве примера ацетилацетонаты металлов. Ацетилацетон в енольной форме

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH=\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}-CH_3$$

взаимодействует со многими металлами с образованием прочных незаряженных внутрикомплексных соединений (хелатов) типа

$$\left(\begin{array}{l} CH_3-C-O \\ \quad\;\; | \\ \quad HC \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C-O \end{array}\right)_n M,$$

где n — заряд иона металла. Связь между металлом и лигандами во многих случаях имеет ковалентный характер, благодаря делокализации двойных связей свойства таких молекул в некоторой степени сходны с ароматическими органическими соединениями. Комплексы ацетилацетона с бериллием(II), алюминием(III), хромом(III) координационно насыщенны и обладают высокой летучестью. Ацетилацетонаты лития, натрия и магния, напротив, практически нелетучи, по-видимому, из-за ионного характера связи и вследствие полимеризации в конденсированной фазе. Комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с ацетилацетоном благодаря большому радиусу ионов координационно ненасыщенны и вследствие этого легко образуют гидраты и аддукты с нейтральными донорами. При нагревании гидратированных хелатов РЗЭ обычно происходит гидролитическое расщепление комплекса. Безводные ацетилацетонаты РЗЭ имеют полимерную структуру и также обладают относительно малой летучестью [1—3].

Замена метильных концевых групп в ацетилацетоне на более тяжелые неразветвленные углеводородные радикалы (этильные, *н*-пропильные, *н*-бутильные, фенильные и проч.) приводит к уменьшению летучести соответствующих комплексов. Это можно объяснить как увеличением молекулярной массы, так и возрастанием

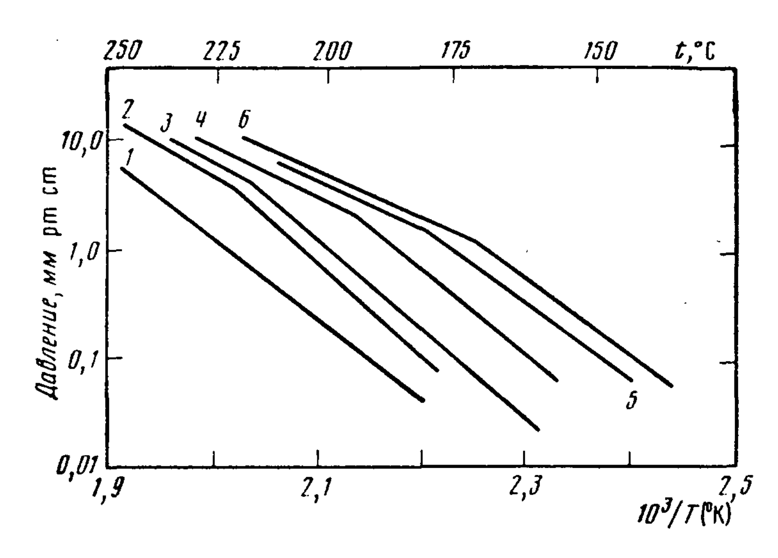


Рис. I.1. Зависимость упругости пара дипивалоилметанатов некоторых РЗЭ от температуры [5]

1 — La; *2* — Pr; *3* — Nd; *4* — Sm; *5* — Er; *6* — Yb

сил межмолекулярного взаимодействия вследствие изменения формы молекулы. Второй фактор, по-видимому, играет значительно большую роль, так как летучесть β-дикетонатов сильно зависит от разветвленности углеводородных концевых групп. Так, при исследовании фракционной сублимации хелатов скандия(III) с ацетилацетоном и с производным ацетилацетона, в котором метильные концевые группы замещены на *трет*-бутильные (дипивалоилметаном $C(CH_3)_3—CO—CH_2—CO—C(CH_3)_3$) [4], было найдено, что ацетилацетонат скандия в условиях опыта конденсируется при 52—77° С, а дипивалоилметанат — при 49—74° С, т. е. летучесть ацетилацетоната ниже, хотя молекулярная масса дипивалоилметаната значительно больше (соответственно 342 и 594).

Летучесть многих β-дикетонатов металлов по сравнению, например, с летучестью углеводородов поразительно велика. Так, упругость пара *н*-тетракозана ($C_{24}H_{50}$) достигает 1 *мм* рт. ст. при 184° С, тогда как для хелата лютеция с дипивалоилметаном $Lu(C_{11}H_{19}O_2)_3$ эта величина достигается даже при более низкой температуре (170° С), несмотря на огромную разницу молекулярных масс (соответственно 338 и 724) [5].

Другим интересным доказательством сильной зависимости летучести хелатов от формы молекулы является тот факт, что летучесть β-дикетонатов редкоземельных элементов в ряду лантан—лютеций не уменьшается, а возрастает, несмотря на увеличение молекулярной массы (рис. I.1). Сикре и сотр. [5] объясняют это уменьшением размеров молекулы хелата с уменьшением радиуса иона металла (лантаноидное сжатие). В результате либо происходит уменьшение внутримолекулярных локальных дипо-

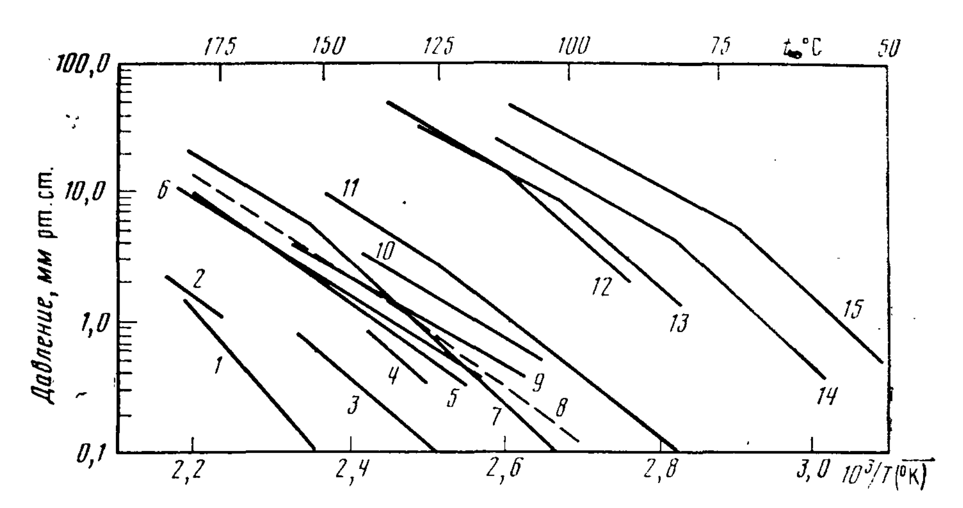


Рис. I.2. Зависимость упругости пара β-дикетонатов металлов от температуры [8]

1 — $Cr(AA)_3$; *2* — $Hf(ФОД)_4$; *3* — $Al(AA)_3$; *4* — $Lu(ФОД)_3$; *5* — $Fe(ФОД)_3$, *6* — $Cr(ФОД)_3$; *7* — $Cr(ТФА)_3$; *8* — $Al(ФОД)_3$; *9* — $Pd(ФОД)_2$; *10* — $Cu(ФОД)_2$; *11* — $Al(ТФА)_3$; *12* — $Rh(ГФА)_3$; *13* — $Cu(ГФА)_2$; *14* — $Cr(ГФА)_3$; *15* — $Al(ГФА)_3$ (обозначения лигандов см. в табл. 2.1)

Рис. I.3. Термогравиметрические кривые тиотрифторацетилацетонатов некоторых металлов [16]

1 — Zn(II); *2* — Co(III); *3* — Ni (II); *4* — Pd(II); *5* — Pt(II)

лей, либо они лучше экранируются от соседних молекул, что ведет к ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия.

Замена водорода в концевых метильных группах ацетилацетона на фтор приводит к значительному повышению летучести соответствующих β-дикетонатов, по-видимому, также за счет уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия и увеличения ковалентности связи металл—лиганд [5—7]. На рис. I.2 приведены графики зависимости упругости пара от температуры для ряда β-дикетонатов хрома, алюминия и меди [8]. Из рисунка видно, что с увеличением числа атомов фтора в молекуле β-дикетонатов их летучесть значительно увеличивается.

В этом случае изменение молекулярной массы также играет второстепенную роль. Как видно из рис. I.2, примерно до 115° С упругость пара хелатов хрома(III) с трифторацетилацетоном $Cr(ТФА)_3$ и с 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионом $Cr(ФОД)_3$ практически одинакова, несмотря на большое раз-

личие их молекулярных масс (соответственно 511 и 937). С увеличением числа атомов фтора в молекуле β-дикетона молекулярная масса хелата возрастает (так, для ацетилацетоната хрома $Cr(CH_3COCHCOCH_3)_3$ она равна 349, для трифторацетилацетоната хрома $Cr(CF_3COCHCOCH_3)_3$ — 511, для гексафторацетилацетоната хрома $Cr(CF_3COCHCOCF_3)_3$ — 673), но летучесть при этом не уменьшается, а увеличивается.

График зависимости упругости пара от температуры является наилучшей характеристикой летучести соединения. К сожалению, имеющаяся информация такого рода довольно скудна [5, 8—15] и в ряде случаев ненадежна. Для множества летучих соединений металлов, в особенности синтезированных за последнее время, эти данные отсутствуют.

Летучесть соединения является необходимым, но не достаточным условием для использования его в газовой хроматографии. Другим важным фактором является его термостойкость.

Механизм термического разложения даже для наиболее изученных хелатов (β-дикетонатов) и образующиеся при этом продукты исследованы очень мало. В ранних работах по газовой хроматографии хелатов металлов их термостойкость качественно проверяли по наличию или отсутствию нелетучего остатка в стеклянном вкладыше в узле ввода пробы газового хроматографа после серии вводов проб испытуемого соединения [6]. В настоящее время широкое распространение получил метод термогравиметрии, основанный на нагревании исследуемого образца с постоянной скоростью в токе инертного газа при непрерывной регистрации массы образца.

В качестве примера на рис. I.3 изображены термогравиметрические кривые для тиотрифторацетилацетонатов цинка, кобальта, никеля, палладия и платины [16]. Из рисунка видно, что хелаты цинка(II), кобальта(III), никеля(II) испаряются полностью, тогда как хелат палладия — на 85%, а хелат платины — всего на 65%. Неполное испарение указывает на термическое разложение. Однако публикуемые термогравиметрические кривые имеют ограниченную ценность, поскольку данные разных авторов трудно сравнивать из-за различных условий эксперимента (различная скорость нагрева и продуваемого инертного газа, разные навески исходного соединения и проч.). Кроме того, условия, в которых снимаются термогравиметрические кривые, существенно отличаются от условий испарения в узле ввода пробы газового хроматографа, где анализируемое соединение должно быть превращено в пар с максимально возможной скоростью. Тем не менее данные термогравиметрии, полученные в одинаковых условиях, позволяют полуколичественно сравнивать летучесть различных соединений и дают ответ на важный вопрос: можно испарить испытуемое соединение без остатка при атмосферном давлении или нельзя.

В хроматографической колонке условия менее благоприятны, чем при испарении комплекса с чашки термовесов, так как ком-

плекс длительное время находится в контакте со стенками и насадкой колонки при повышенной температуре. Вследствие этого во многих случаях часть хроматографируемого хелата теряется за счет термического или каталитического разложения и сорбционных эффектов.

При хроматографировании малых количеств хелатов эти потери нередко могут достигнуть 100%, в результате чего калибровочная кривая при использовании достаточно чувствительного детектора идет не в начало координат, а пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей пределу обнаружения данного комплекса в выбранных условиях хроматографического опыта. Эта величина иногда используется хроматографистами как характеристика «хроматографичности» комплекса (чем ниже предел обнаружения, тем лучше хроматографичность). Разумеется, этот критерий также носит весьма приближенный характер, поскольку может меняться в зависимости от применяемых материалов насадки колонки, ее длины, температуры и проч. Обычно предел обнаружения варьирует от нескольких микрограммов для плохо хроматографирующихся хелатов до пикограммов для хорошо хроматографирующихся хелатов (например, для некоторых фторированных β-дикетонатов бериллия и хрома). Следует оговориться, что для последних потери в колонке практически не наблюдаются и предел их обнаружения зависит только от чувствительности детектора.

Попытки связать конфигурацию молекулы комплекса с летучестью или хроматографичностью не дают однозначных результатов. Известны летучие и хорошо хроматографирующиеся комплексы, имеющие тетраэдрическую (β-дикетонаты бериллия), октаэдрическую (β-дикетонаты хрома и алюминия) и плоскоквадратную (β-кетоаминаты и диэтилдитиокарбаминаты никеля) конфигурации. В то же время многие комплексы такой же конфигурации (тетраэдрические — β-дикетонаты цинка, октаэдрические — β-дикетонаты железа(III), плоскоквадратные — β-дикетонаты меди(II)) малолетучи или плохо хроматографируются.

Большой интерес представляет вопрос о роли кинетической стабильности комплекса. Однако и в этом вопросе много неясного. Известны как стабильные, так и лабильные летучие комплексы. Правда, можно заметить, что кинетически стабильные β-дикетонаты (например, β-дикетонаты хрома(III), кобальта(III), родия(III)) отличаются хорошими хроматографическими свойствами (малый предел обнаружения). Однако такой же предел обнаружения характерен также и для кинетически лабильных фторированных β-дикетонатов алюминия и ванадия(III).

Наконец, можно отметить, что большинство известных летучих комплексов содержат либо шестичленные циклы с делокализованной двойной связью (β-дикетонаты, β-тиокетонаты, β-кетоаминаты), либо четырехчленные циклы с делокализованной двойной связью (диалкилдитиокарбаминаты, диалкилдитиофосфаты).

Летучие хелаты с пятичленным циклом почти неизвестны. Однако едва ли следует усматривать здесь закономерность. Весьма вероятно, что в дальнейшем будут найдены и такие комплексы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Richardson M. F., Wagner W. F., Sands D. E.* — Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 2445—2451.
2. *Przystal J. K., Bos W. G., Liss I. B.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 679—685.
3. *Мартыненко Л. И., Спицын В. И., Муравьева И. А. и др.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 5—14.
4. *Berg E. W., Acosta J. J. C.* — Anal. chim. acta, 1968, v. 40, p. 101—113.
5. *Sicre J. E., Dubois J. T., Eisentraut K. J., Sievers R. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3476—3480.
6. *Мошьер Р., Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967. 175 с.
7. *Горюшко А. Г., Давиденко Н. К.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 24—28.
8. *Wolf W. R., Sievers R. E., Brown G. H.* — Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1995—2002.
9. *Truemper J. T.* Ph. D. Thesis. Louisiana State University, 1959; Diss. Abstr., 1960, v. 20, p. 2524.
10. *Berg E. W., Truemper J. T.* — J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 487—496.
11. *Berg E. W., Dowling H. W.* — J. Chem. Eng. Data, 1961, v. 6, p. 556—563.
12. *Berg E. W., Truemper J. T.* — Anal. chim. acta, 1965, v. 37, p. 245—253.
13. *Wood J. L., Jones M. M.* — Inorg. Chem., 1965, v. 3, p. 1553—1559.
14. *Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н., Волков С. В.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 90—94.
15. *Игуменов И. К., Чумаченко Ю. В., Земсков С. В.* — Коорд. хим., 1978, т. 4, с. 163—167.
16. *Belcher R., Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 1017—1030.

Глава II

β-ДИКЕТОНАТЫ МЕТАЛЛОВ

β-Дикетоны с общей формулой

$$R_1{-}CO{-}\underset{\displaystyle R_3}{\underset{|}{CH}}{-}CO{-}R_2$$

представляют собой жидкие или твердые бесцветные соединения, существующие в двух таутомерных формах:

$$R_1{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle R_3}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}R_2 \rightleftarrows R_1{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle R_3}{\underset{|}{C}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}R_2.$$

кето-форма — енольная форма

Энергетически более выгодна кето-форма, однако благодаря образованию водородной связи между гидроксилом и карбонильным кислородом в енольной форме это различие невелико:

$$R_1{-}C(OH){=}C(R_3){-}C(=O){-}R_2 \rightleftarrows R_1{-}C(O{-}H\cdots){=}C(R_3){-}C(=O\cdots){-}R_2 \rightleftarrows R_1{-}C(O){\cdots}C(R_3){\cdots}C(O){-}R_2$$

В водных растворах β-дикетоны обладают слабокислыми свойствами и реагируют со многими металлами с образованием соединений хелатного типа

$$\left(\begin{matrix} R_1{-}C{-}O \\ R_3{-}C \\ R_2{-}C{-}O \end{matrix}\right)_n M,$$

где n — заряд иона металла. Двойная связь в цикле делокализована и обе связи O—M равноценны.

Известны и другие типы присоединения молекулы β-дикетона к металлу [1], однако образующиеся соединения в данном случае не представляют интереса и в дальнейшем не рассматриваются.

Летучесть комплексов металлов с простейшим β-дикетоном— ацетилацетоном $CH_3COCH_2COCH_3$ — была впервые отмечена в 1941 г. [2]. В 1955 г. было высказано предположение о возможности газохроматографического разделения ацетилацетонатов металлов [2а], а первое экспериментальное подтверждение получено в 1959 г. [3]. С этого времени газовая хроматография β-дикетонатов металлов начинает быстро развиваться. К началу 1979 г. на эту тему опубликовано свыше 300 оригинальных статей и много обзоров [1, 4—20, 20а]. Опубликованы также три монографии, из которых одна [21] полностью, а остальные [22, 23] частично посвящены данной проблеме.

β-Дикетоны обычно получают клайзеновской конденсацией эфира соответствующей кислоты с кетоном в присутствии металлического натрия, этилата натрия или амида натрия:

$$R_1{-}C(=O){-}OCH_3 + R_3CH_2{-}C(=O){-}R_2 \xrightarrow{EtNa} R_1{-}C(=O){-}CH(R_3){-}C(=O){-}R_2.$$

К настоящему времени изучены комплексы металлов с большим числом разнообразных β-дикетонов. β-Дикетоны, наиболее часто использующиеся для газовой хроматографии, перечислены в табл. II.1. В принятом обозначении «Н» обозначает протон,

Таблица II. 1. β-Дикетоны, наиболее часто использующиеся в газовой хроматографии

$R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2$		β-Дикетон	Обозначение
R_1	R_2		
CH_3	CH_3	2,4-Пентандион (ацетилацетон)	Н—АА
CF_3	CH_3	1,1,1-Трифтор-2,4-пентандион (трифторацетилацетон)	Н—ТФА
CF_3	CF_3	1,1,1,5,5,5-Гексафтор-2,4-пентандион (гексафторацетилацетон)	Н—ГФА
$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$	2,2,6,6-Тетраметил-3,5-гептандион (дипивалоилметан)	Н—ДПМ
CF_3	$(CH_3)_3C$	1,1,1-Трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион (пивалоилтрифторацетон)	Н—ПТА
C_2F_5	$(CH_3)_3C$	1,1,1,2,2-Пентафтор-6,6-диметил-3,5-гептандион	Н—ПГА
C_3F_7	$(CH_3)_3C$	1,1,1,2,2,3,3-Гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандион	Н—ФОД
C_2F_5	C_2F_5	1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-Декафтор-3,5-гептандион	Н—ДФГ
C_6H_5	C_6H_5	Дибензоилметан	Н—ДБМ
$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	2,6-Диметил-3,5-гептандион (диизобутирилметан)	Н—ДИБМ
CF_3	C_4H_3S	1,1,1-Трифтор-4(2-теноил)-2,4-бутандион (теноилтрифторацетон)	Н—ТТА

замещающийся металлом, а комбинация букв соответствует енолятному аниону. Например, в обозначении ацетилацетона Н—АА «АА» соответствует аниону $(CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CH\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CH_3)^-$. Металл образует комплекс именно с анионом, поэтому в дальнейшем, говоря, например, об ацетилацетонатах, мы будем называть их «комплексы металлов с АА» (а не с Н—АА).

Каждый анион β-дикетона занимает в координационной сфере металла два координационных места. Благодаря этому в случае трехвалентных ионов с координационным числом 6 (и в случае двухвалентных ионов с координационным числом 4, например Be^{2+}) координационная сфера оказывается полностью насыщенной и образуется химически инертная и электрически нейтральная молекула, в которой ион металла как бы заключен в органическую «оболочку». Такие соединения наиболее подходят для газовой хроматографии. Действительно, наилучшие хроматографические свойства проявляют β-дикетонаты Be^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}. Сложнее обстоит дело, если образующаяся молекула электрически нейтральна, но координационно ненасыщенна. В этом случае появляется возможность присоединения к хелату еще одного или нескольких нейтральных доноров, роль которых чаще всего выполняют молекулы воды.

Типичным примером могут служить редкоземельные элементы, ионы которых трехвалентны, но имеют координационное число 8. Вследствие этого многие β-дикетонаты РЗЭ гидратированы (обычно содержат 2 или 3 молекулы воды). Как уже говорилось, гидратированные хелаты металлов значительно менее пригодны для газовой хроматографии, поскольку при их нагревании обычно наблюдается гидролитическое расщепление с образованием нелетучих оксосоединений. Кроме того, координационно ненасыщенные β-дикетонаты многих металлов нередко олигомеризуются или полимеризуются. Такие соединения обладают малой летучестью и при нагревании подвергаются термическому разложению.

К настоящему времени найдено несколько путей повышения летучести и улучшения хроматографических свойств β-дикетонатов металлов. Прежде всего найдено, что замещение атомов водорода в концевых алкильных группах лиганда на фтор приводит к значительному повышению летучести соответствующих β-дикетонатов (см. главу I). Мошьер и Сиверс [21] объясняют это уменьшением сил межмолекулярного взаимодействия. Имеются также указания, что в комплексах металлов с фторированными β-дикетонами связь металл—лиганд имеет более ковалентный характер [24]. Применение β-дикетонов с объемистыми (например, *трет*-бутильными) концевыми группами создает стерические препятствия образованию гидратов, в результате чего удается синтезировать координационно ненасыщенные хелаты, свободные от воды (например, дипивалоилметанаты РЗЭ) [25] (рис. II.1), или легко дегидратирующиеся [26]. Другой способ борьбы с образованием гидратов состоит в использовании для синтеза β-дикетонатов синергической экстракции иона металла раствором смеси β-дикетона с более сильным, чем вода, нейтральным донором (трибутилфосфатом, дибутилсульфоксидом и т. п.) (табл. II.2). Образующееся соединение, содержащее, помимо лиганда, одну или несколько (по числу ненасыщенных координационных мест) молекул нейтрального донора, часто обладает удовлетворительными хроматографическими свойствами [27].

Рис. II.1. Октаэдрический дипивалоилметанат Yb(III)

Наконец, предложенный недавно метод газовой хроматографии с использованием газа-носителя с добавкой паров соответствующего β-дикетона [28] позволяет в ряде случаев добиться хороших результатов даже с теми β-дикетонатами, хроматографические свойства которых в обычных условиях неудовлетворительны.

Таблица II.2. Нейтральные доноры, наиболее часто применяющиеся для получения летучих комплексов металлов

Нейтральный донор	Соединение	Обозначение
Трибутилфосфат	$(C_4H_9O)_3P{=}O$	ТБФ
Трибутилфосфиноксид	$(C_3H_7)_3P{=}O$	ТБФО
Триоктилфосфиноксид	$(C_8H_{17})_3P{=}O$	ТОФО
Дибутилсульфоксид	$(C_4H_9)_2S{=}O$	ДБСО
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	ДЭА
Диметилформамид	$(CH_3)_2N{-}C(=O)H$	ДМФ

Разумеется, возможности в этой области далеко не исчерпаны. Можно ожидать, что дальнейшее развитие исследований позволит разработать методы количественного газохроматографического определения всех или подавляющего большинства элементов периодической системы.

Нефторированные β-дикетонаты

Первыми хелатами металлов, использовавшимися в газовой хроматографии, были ацетилацетонаты [3]. Однако быстро выяснилось, что хотя ацетилацетонаты многих металлов способны возгоняться в вакууме, лишь немногие из них пригодны для количественного газохроматографического определения соответствующих металлов вследствие недостаточной термической устойчивости хелатов и взаимодействия их с материалами колонки. По-видимому, в некоторой степени пригодны для газовой хроматографии только ацетилацетонаты бериллия, хрома и, возможно, скандия. Сообщение о пригодности для этой цели ацетилацетонатов других металлов сомнительны и нуждаются в проверке.

Необходимость соблюдать большую осторожность в выводах при газохроматографических исследованиях хелатов металлов можно проиллюстрировать на примере работы [29], авторы которой синтезировали ацетилацетонаты двадцати различных металлов и исследовали их пригодность для газовой хроматографии, но, по-видимому, пренебрегли идентификацией продуктов, элюирующихся из колонки. В более поздней литературе [21] справедливо указывалось, что полученные этими исследователями пики многих хелатов, таких, как ацетилацетонаты магния, марганца(II), бария, кальция, кадмия и др., на самом деле принадлежат продуктам разложения. Более того, важно установить не только факт элюирования из колонки неразложившегося хелата, но и выяснить, насколько малые количества хелата удается хроматографировать. Если удалось получить на хроматограмме пик при введении в колонку 1 *мг* хелата, то еще нельзя быть уверенным, что это удастся повторить с пробой, уменьшенной в 10 раз.

В последние годы газохроматографических исследований аце-

тилацетонатов металлов почти не проводилось. В тех случаях, когда их использовали для сравнения с другими летучими β-дикетонатами, подтверждались неудовлетворительные газохроматографические свойства ацетилацетонатов большинства металлов [30]. Как уже сказано, лучше всего хроматографируются хелаты бериллия, хрома, скандия [31, 32], хотя и они проявляют признаки разложения в колонке [73].

По-видимому, число пригодных для газовой хроматографии ацетилацетонатов металлов можно расширить при использовании газовой хроматографии в газе-носителе с добавкой паров ацетилацетона [33].

Исследования хелатов ряда металлов с β-дикетонами, содержащими в качестве концевых групп R_1 и R_3 неразветвленные углеводородные и ароматические радикалы, показали, что в большинстве случаев хроматографические свойства таких комплексов либо аналогичны ацетилацетонатам, либо хуже их. Летучесть молекулы хелата уменьшается, что приводит к повышению температуры хроматографирования. В то же время термическая стойкость комплекса, по-видимому, не улучшается [34, 35].

Аналогичные результаты были получены при изучении хелатов бериллия, алюминия, хрома(III) и меди с β-дикетонами, содержащими углеводородный радикал в положении R_3 [30, 34, 36, 37].

Хелаты металлов с β-дикетонами, содержащими в качестве концевых групп разветвленные углеводородные радикалы, обладают лучшими свойствами. Летучесть их выше, чем при использовании β-дикетонов с неразветвленными концевыми группами [37]. Кроме того, как уже упоминалось выше, такие хелаты проявляют меньшую тенденцию к гидратации и полимеризации. За последние годы наибольшим вниманием исследователей из β-дикетонатов этого класса пользовались комплексы металлов с дипивалоилметаном [30, 36—42].

Фторсодержащие β-дикетонаты

β-Дикетоны, содержащие в качестве R_1 и R_2 перфторалкильные радикалы, образуют со многими металлами хелаты, обладающие в большинстве случаев значительно лучшими газохроматографическими свойствами, чем комплексы металлов с нефторированными β-дикетонами. Прежде всего необходимо отметить высокую летучесть таких хелатов, что позволяет хроматографировать их при более низких температурах. Так, хелат хрома(III) с гексафторацетилацетоном хроматографируется при +30° С, тогда как ацетилацетонат хрома требует при прочих равных условиях температуры порядка 150° С [21]. Благодаря этому увеличивается выбор жидких фаз и уменьшается вероятность термического разложения разделяемых комплексов. К недостаткам фторированных β-дикетонатов следует отнести их склонность к присоединению воды и других доноров, особенно ярко выраженную у

комплексов с β-дикетонами с двумя перфторалкильными концевыми группами. Гуревич и сотр. [43] объясняют это тем, что в результате введения электроотрицательных перфторалкильных групп уменьшается электронная плотность на атомах кислорода и появляется дефицит заряда на атоме металла.

Наиболее летучи из всех известных β-дикетонатов металлов координационно насыщенные хелаты гексафторацетилацетона $CF_3COCH_2COCF_3$ (Н—ГФА). В частности, как уже упоминалось, хелат хрома(III) $Cr(ГФА)_3$ хроматографировали при температуре, близкой к комнатной [21]. Чрезвычайно летучи ГФА алюминия и бериллия.

Однако гексафторацетилацетон обладает существенным недостатком — он способен реагировать с водой с образованием тетраоксисоединения [21]:

$$CF_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CF_3 + 2H_2O \longrightarrow CF_3{-}\underset{OH}{\overset{OH}{C}}{-}CH_2{-}\underset{OH}{\overset{OH}{C}}{-}CF_3.$$

Поскольку синтез β-дикетонатов металлов в практическом анализе чаще всего проводят экстракцией при определенном pH водных растворов определяемого иона неводными растворами β-дикетона, эта особенность Н—ГФА является большим неудобством. Синтез же в безводных условиях, описанный Мошьером и Сиверсом [21], практически используется редко. Кроме того, чрезмерно высокая летучесть сопряжена с возможными потерями комплекса при подготовительных аналитических операциях, и разделение пиков комплекса и растворителя при газовой хроматографии затрудняется. Вероятно, поэтому в конце 1960-х годов интерес хроматографистов к гексафторацетилацетону снизился.

За последние годы опубликовано всего несколько работ, посвященных изучению газохроматографического поведения гексафторацетилацетонатов металлов [30, 34, 44—46], однако нам неизвестно ни одного случая применения этих соединений для целей практического анализа. Опубликовано несколько работ по синтезу и изучению газохроматографического поведения аддуктов гексафторацетилацетонатов РЗЭ, уранила, тория(IV), железа(II) и железа(III) с нейтральными донорами [30, 47—49]. Описаны также летучие комплексы, образующиеся в результате присоединения гексафторацетилацетонатов щелочных металлов к гексафторацетилацетонатам РЗЭ и некоторых других металлов [50—52]. Однако газохроматографическое поведение таких соединений, по-видимому, малоудовлетворительно.

Пожалуй, наиболее популярным лигандом в газовой хроматографии хелатов металлов является трифторацетилацетон $CF_3COCH_2COCH_3$ (Н—ТФА). Летучесть большинства образованных с его участием хелатов несколько ниже, чем хелатов с ГФА, но значительно выше, чем летучесть ацетилацетонатов (см. рис. 1.2).

В то же время Н—ТФА практически не реагирует с водой, что позволяет легко осуществить количественный синтез хелатов экстракцией водных растворов металлов растворами Н—ТФА в органических растворителях. В большинстве работ, посвященных практическому газохроматографическому определению следов бериллия, алюминия и хрома в различных объектах, эти металлы определяли именно в виде трифторацетилацетонатов.

Трифторацетилацетонаты, по-видимому, менее склонны к образованию аддуктов, чем комплексы с ГФА. Тем не менее такая тенденция для координационно ненасыщенных комплексов все же наблюдается (так, трифторацетилацетонаты большинства РЗЭ, никеля(II), кобальта(II) и марганца(II) присоединяют две молекулы воды) [27, 53, 54]. Однако при замещении воды на диметилформамид (ДМФ) трифторацетилацетонаты Ni(II), Co(II) и Mn(II) образуют прочные комплексы, хроматографирующиеся без разложения. Без разложения хроматографируется также трифторацетилацетонат марганца(II), содержащий две молекулы трибутилфосфиноксида (ТБФО) [27].

За последние годы опубликовано много работ по исследованию газохроматографических свойств хелатов металлов с другими фторсодержащими β-дикетонами. Наибольшую популярность завоевали дикетоны, содержащие в качестве одной из концевых групп *трет*-бутильную, а в качестве другой — перфторалкильный радикал C_3F_7 (2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандион, Н—ФОД) или CF_3 (пивалоилтрифторацетон, Н—ПТА). Хелаты металлов с этими лигандами в известной мере совмещают достоинства хелатов с ДПМ и комплексов с фторированными β-дикетонами. Присутствие *трет*-бутильной концевой группы затрудняет гидратацию комплексов, а перфторалкильный радикал повышает их летучесть. Так, по данным Спрингера и сотр. [26], РЗЭ образуют с ФОД моногидраты, которые легко дегидратируются без разложения при высушивании в вакууме над P_2O_5. Для хелатов РЗЭ с ПТА гидратный состав, по-видимому, не исследовался [55, 56]. Однако известно, что эти хелаты также могут присоединять нейтральные доноры с образованием комплексов, хроматографирующихся без разложения [57]. Аналогичный комплекс получен для хелата цинка(II) с ПТА [58].

Описано также газохроматографическое поведение хелатов РЗЭ, Fe(II), Co(II) и Ni(II) с 1,1,1,2,2,5,5,7,7,7-декафтор-3,5-гептандионом (Н—ДФГ). По-видимому, эти β-дикетонаты, подобно гексафторацетилацетонатам, весьма склонны к образованию аддуктов. Все эти исследования проводились только с разнолигандными комплексами, содержащими нейтральный донор [59—63].

Несколько работ посвящено газовой хроматографии хелатов металлов с теноилтрифторацетоном и их аддуктов с нейтральными донорами [34, 64, 65] и хелатов металлов с другими β-дикетонами [35, 66—72], но принципиально новых результатов получено не было.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fackler J. P.* — Progr. Inorg. Chem., 1966, v. 7, p. 361—425.
2. *Morgan G. T., Moss H. W.* — J. Chem. Soc., 1941, v. 105, p. 189—191.
2a. *Lederer M.* — Nature, 1955, v. 176, p. 462.
3. *Duswalt A. A.* — Dis. Abstr., 1959, v. 20, p. 52.
4. *Arakawa K., Tanikawa K.* — Japan. Analyst, 1966, v. 15, p. 398—413.
5. *Pommier C.* — Rev. chim. miner., 1966, v. 3, N 2, p. 401—412.
6. *Belcher R.* — Chim. anal., 1966, v. 48, p. 375—384.
7. *Szakis-Sulikowska D. M.* — Rudy i metale nieżel., 1969, v. 14, p. 270—274.
8. *Kuwamoto T.* — Chemistry (Japan), 1970, v. 25, p. 176—180.
9. *Жуховицкий А. А., Гугля В. Г., Соколов Д. Н., Анваер Б. И.* — Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, № 5, с. 565—571.
10. *Соколов Д. Н.* — Ж. аналит. хим., 1972, т. 27, с. 993—1001.
11. *Gascó Z., Risby T. H.* — Energ. Nucl. (Esp.), 1972, v. 16, p. 421—438.
12. *Jacquelot P., Thomas G.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, part 1, p. 1261—1267.
13. *Rodrigues-Vázquez J. A.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 73, p. 1—32.
14. *Kuwamoto T.* — Chemistry (Japan), 1975, v. 30, p. 727—730.
15. *Burgett C. A.* — Separ. and Purific. Meth., 1976, v. 5, p. 1—32.
16. *Miyazaki M.* — J. Japan. Chem., 1976, v. 30, p. 144—151.
17. *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889—916.
18. *Соколов Д. Н.* — Успехи химии, 1977, т. 46, с. 740—749.
19. *Uden P. C.* — Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 1978, v. 15, p. 4—6.
20. *Sievers R. E., Sadlovski J. E.* — Science, 1978, v. 201, p. 217—223.
20a. *Михайленко В. П., Середа И. П., Король А. Н.* — Ж. аналит. хим., 1979, т. 34, с. 862—866.
21. *Мошьер Р., Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967. 175 с.
22. *Guiochon G., Pommier C.* La chromatographie en phase gazeuse en chimie inorganique. Paris: Gautier-Villars, 1971. 355 p.
23. *Анваер Б. И., Другов Ю. С.* Газовая хроматография неорганических веществ. М.: Химия, 1976. 238 с.
24. *Горюшко А. Г., Давиденко Н. К.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 24—28.
25. *Eisentraut K. J., Sievers R. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5254—5256.
26. *Springer C. S., Meek D. W., Sievers R. E.* — Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1105—1109.
27. *Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н., Волков С. В.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 90—94.
28. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Talanta, 1971, v. 18, p. 429—432.
29. *Yamakawa K., Tanikawa K., Arakawa R.* — Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1963, v. 11, p. 1405—1410.
30. *Kuwamoto T.* — Japan Anal., 1972, v. 21, p. 445—457.
31. *Albert D. K.* — Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 2034—2037.
32. *Utsunomiya K., Shigematsu T.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 58, p. 411—419.
33. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Ibid., 1974, v. 71, p. 141—150.
34. *Utsunomiya K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2688—2693.
35. *Tanaka M., Shono T., Shinra K.* — J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1968, v. 89, p. 669—692.
36. *Kito A., Miyake Y., Kubayashi H., Ueno K.* — Japan Anal., 1971, v. 20, p. 1363—1369.
37. *Моисеева Л. М., Кузнецова Н. М., Степанова Г. Т.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 106—111.
38. *Schwarberg J. E., Sievers R. E., Moshier R. W.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 1828—1830.
39. *Okubo T., Aoki F.* — J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1973, N 9, p. 1681—1684.
40. *Okubo T., Aoki F.* — J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1974, v. 69, p. 44—48.

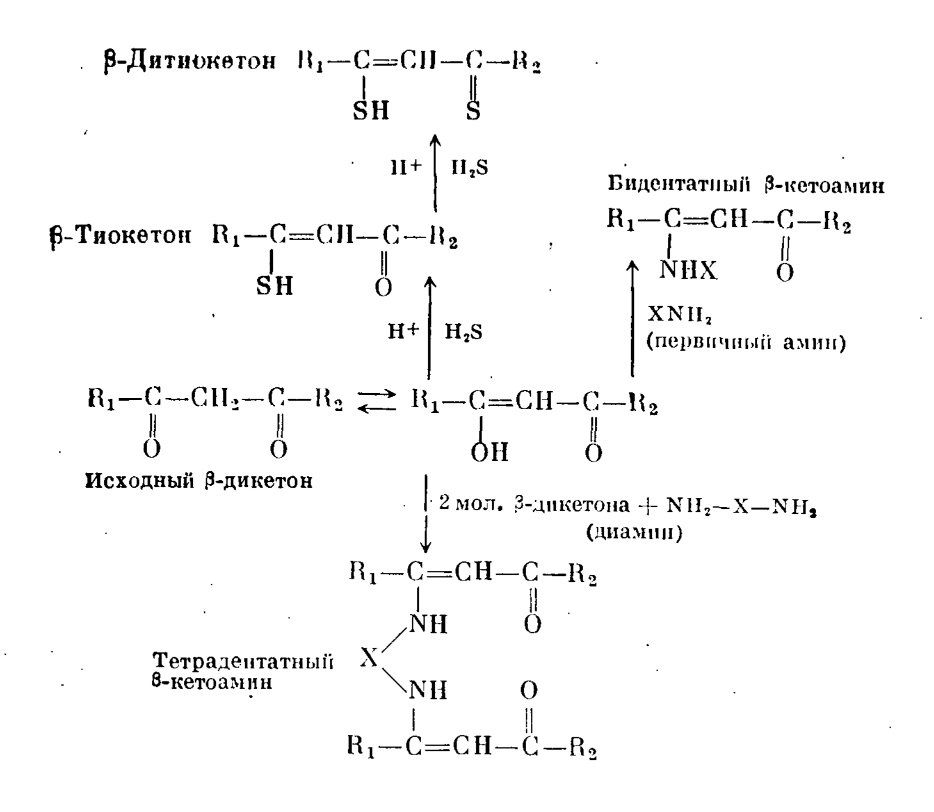
41. *Kito A., Miyake Y.* — Bull. Govt. Ind. Res. Inst., Osaka, 1974, v. 25, p. 93—97.
42. *Swain H. A., Karraker D. G.* — Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1766—1770.
43. *Гуревич М. З., Степин Б. Д., Комиссарова Л. Н., Лебедева Н. Е.* — Ж. неорг. хим., 1971, т. 16, с. 93—97.
44. *Veening U., Bachman W. E., Wilkinson D. M.* — J. Gas. Chromatogr., 1967, v. 5, p. 248—251.
45. *Arakawa K., Tanikawa K.* — Japan Analyst, 1967, v. 16, p. 812—815.
46. *Мишин В. И., Добычин С. Л.* — Ж. прикл. хим., 1970, т. 43, с. 1584—1587.
47. *Tomažič B. B., O'Laughlin J. W.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1519—1526.
48. *Butts W. C., Banks C. V.* — Ibid., 1970, v. 42, p. 133—136.
49. *Sieck R. F., Richard J. J., Iversen K., Banks C. V.* — Ibid., 1971, v. 43, p. 913—917.
50. *Belcher R., Majer J., Perry R., Stephen W.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, p. 471—478.
51. *Гуревич М. З., Сас Т. М., Степин Б. Д.* и др. — Ж. неорг. хим., 1972, т. 17. с. 1073—1077.
52. *Гуревич М. З., Сас Т. М., Степин Б. Д., Зеленцов В. В.* — Там же, 1971, т. 16, с. 1748—1749.
53. *Berg E. W., Acosta J. J. C.* — Anal. chim. acta, 1968, v. 40, p. 101—113.
54. *Jacquelot T., Thomas G.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, N 2, p. 702—705.
55. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 763—766.
56. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K.* — Ibid., 1969, v. 42, p. 1278—1281.
57. *Utsunomiya K., Shigematsu T.* — Ibid., 1972, v. 45. p. 303—307.
58. *Shigematsu T., Ichiike T., Aoki T., Matsui M.* — Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1973, v. 51, p. 273—275.
59. *Burgett C. A.* — J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11, p. 611—617.
60. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — Talanta, 1973, v. 20, p. 363—369.
61. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1738—1744.
62. *Sieck R. F., Banks C. V.* — Ibid., p. 2307—2310.
63. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — J. Chromatogr., 1973, v. 77, p. 265—276.
64. *Butts W. C.* — Dis. Abstr., 1968, v. 29, p. 506—513.
65. *Jacquelot P., Thomas G.* — J. Chromatogr., 1972, v. 66, p. 121—128.
66. *Belcher R., Dudeney A. W., Stephen W. J.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, p. 625—631.
67. *Belcher R., Perry R., Stephen W. J., Majer I. R.* — Anal. chim. acta, 1969, v. 45, p. 305—309.
68. *Uden P. C., Jenkins C. R.* — Talanta, 1969, v. 16, p. 893—901.
69. *Belcher R., Majer J. R., Stephen W. I.* et al. — Anal. chim. acta, 1970, v. 50, p. 423—431.
70. *Belcher R., Cranley C. R., Majer J. R.* et al. — Ibid., 1972, v. 60, p. 109—113.
71. *Belcher R.* — Pure and Appl. Chem., 1973, v. 34, p. 13—27.
72. *Kawaguchi H., Sakamoto T., Mizuike A.* — Talanta, 1973, v. 20, p. 321—327.
73. *Михайленко В. П., Середа И. П., Король А. Н.* — Ж. аналит. хим., 1979, т. 34, с. 862—866.

Глава III

ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ДОНОРНЫЕ АТОМЫ СЕРЫ ИЛИ АЗОТА. ДРУГИЕ ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Многие исследователи, проводившие в течение последнего десятилетия поиски новых лигандов, пригодных для получения летучих комплексов металлов, руководствовались предположением, что при замене одного или обоих кислородных атомов в молекуле β-дикетона на другие донорные атомы (например, S, N) можно ожидать получения лигандов, способных давать прочные хелаты с теми металлами, которые не образуют таких хелатов с β-дикетонами. В то же время ввиду незначительного изменения конфигурации молекулы лиганда возможно, что эти новые комплексы будут летучими, подобно β-дикетонатам.

Согласно современным представлениям координационной химии, ионы, распределение электронов в которых близко к распределению электронов в атомах инертных газов (щелочные и щелочноземельные металлы, титан, цирконий, гафний, алюминий, скандий), склонны к образованию наиболее прочных комплексов с лигандами, содержащими в качестве доноров атомы кислорода, в том числе с β-дикетонами. Это же свойство проявляют также ионы лантаноидов и актиноидов. Ионы же металлов с частично заполненными *d*-орбитами обычно образуют более устойчивые комплексы с лигандами, содержащими поляризующиеся атомные группировки (—N=, —NH_2 и т. п.). Сюда относятся двухвалентные ионы элементов VIII группы, Cu(II), Au(III). Для этих ионов характерно также комплексообразование с серусодержащими лигандами [1]. Таким образом, можно ожидать, что замена донорных атомов кислорода в молекуле β-дикетона на серу или азот позволит получить летучие комплексы главным образом с двухвалентными ионами элементов VIII группы периодической системы, которые с β-дикетонами таких комплексов не образуют (исключением являются β-дикетонаты никеля(II) и кобальта(II), содержащие молекулы нейтрального донора). Основные направления исследований, проводимых в рассматриваемой области за последние годы, можно проиллюстрировать схемой, приведенной в обзоре Юдена и Гендерсона [2]:



β-Тиокетонаты (тио-β-дикетонаты)

β-Тиокетоны могут существовать в трех основных формах:

$$R_1-C(=S)-CH=C(-OH)-R_2 \quad (S\cdots H-O)$$

I

$$R_1-C(=S)-CH_2-C(=O)-R_2$$

II

$$R_1-C(-SH)=CH-C(=O)-R_2 \quad (S-H\cdots O)$$

III

Соединение I существует в енольной форме с водородной связью, II — в тиокетонной форме и III — в тиоенольной форме с водородной связью. По данным Белчера и сотр. [3], основной формой является тиоенольный таутомер III и в меньшей степени — тиокетон II.

Наиболее употребительный способ синтеза тиокетонов заключается в обработке исходного β-дикетона сероводородом в присутствии HCl в спиртовом растворе при низких (порядка —70° C) температурах. Если одна из концевых групп исходного β-дикетона представляет собой перфторалкильный радикал, то на серу замещается преимущественно тот атом кислорода, который расположен дальше от этой концевой группы.

β-Тиокетоны и их комплексы с рядом металлов изучались Ливингстоном и сотр. [4—8]. По данным рентгеноструктурных исследований, комплексы палладия(II) и платины(II) с одним из β-тиокетонов (3-меркапто-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-оном) имеют плоскую конфигурацию, причем атомы кислорода и серы нахо-

дятся в *транс*-положении по отношению друг к другу, а двойная связь в металлоцикле делокализована [9]:

```
Ph                      Ph
  \                    /
   C====S       O====C
  /      \     /      \
HC        M           CH
  \      /     \      /
   C====O       S====C
  /                    \
Ph                      Ph
```

Первая попытка использовать простейший β-тиокетон (монотиоацетилацетон) для получения летучих комплексов металлов VIII группы описана в 1969 г. [10]. Позднее появились работы по исследованию летучести и газохроматографических свойств комплексов β-тиокетонов, содержащих перфторалкильные концевые группы и различные углеводородные заместители [3, 11—15, 27] (табл. III.1). Полученные результаты в общем соответствуют изложенным выше теоретическим соображениям. Оказалось, что β-тиокетоны дают летучие мономерные хелаты с двухвалентными ионами ряда металлов VIII группы, тогда как комплексы этих ионов с β-дикетонами в большинстве случаев полимерны или гидратированы [13]. Как и в случае β-дикетонатов, замещение углеводородных концевых групп в лиганде на перфторалкильные приводит к повышению летучести комплексов [12, 15, 27]. По-

Таблица III.1. Основные β-тиокетоны, использовавшиеся в газовой хроматографии

$R_1—C(=O)—CH=C(SH)—R_2$		β-Тиокетон	Обозначение
R_1	R_2		
CH_3	CH_3	2-Меркаптопент-3-ен-2-он (монотиоацетилацетон)	H—МТА
CF_3	CH_3	1,1,1-Трифтор-2-оксипент-3-ен-4-тион (трифтормонотиоацетилацетон)	H—ТФМТА
CF_3	CF_3	1,1,1,5,5,5-Гексафтор-2-меркаптопент-3-ен-4-он (гексафтормонотиоацетилацетон)	H—ГФМТА
$(CH_3)_3C$	CH_3	2,2-Диметил-5-меркаптогекс-4-ен-3-он (монотиоацетилпивалоилметан)	H—МТАПМ
CF_3	$(CH_3)_3C$	1,1,1-Трифтор-2-окси-5,5-диметилгекс-2-ен-4-тион (монотиотрифторацетилпивалоилметан)	H—МТТАПМ
C_2F_5	$(CH_3)_3C$	1,1,1,2,2-Пентафтор-3-окси-6,6-диметилгепт-3-ен-5-тион (монотиопентафторпропаноилпивалоилметан)	H—МТПАПМ
C_3F_7	$(CH_3)_3C$	1,1,1,2,2,3,3-Гептафтор-3-окси-7,7-диметилокт-4-ен-6-тион	H—МТГФАПМ

добно β-дикетонатам, β-тиокетонаты легко синтезируются путем взаимодействия ацетатов металлов с соответствующими β-тиокетонами в водно-спиртовых растворах или путем экстракции водных растворов солей металлов растворами β-тиокетонов в неполярных растворителях. Прямое взаимодействие β-тиокетона с солью металла в безводных условиях, по-видимому, не описано.

Исследование термостойкости и газохроматографического поведения хелатов простейшего β-тиокетона (Н—МТА) дало не слишком обнадеживающие результаты: было найдено, что удовлетворительными свойствами обладает только хелат никеля(II) [13]. Однако оказалось, что фторсодержащие β-тиокетонаты обладают значительно лучшими свойствами. Наиболее пригодны для газовой хроматографии трифтормонотиоацетилацетонаты никеля(II) [3, 14] и в несколько меньшей степени — комплексы палладия(II), платины(II), цинка(II) и кобальта(III) (табл. III.2).

Таблица III.2. Относительное удерживание и пределы обнаружения монотиотрифторацетилацетонатов некоторых металлов [3]

Хелат	Относительное время удерживания	Предел обнаружения *, *мкг*	
		по хелату	по металлу
Ni(ТФМТА)$_2$	1,00	0,5	0,075
Co(ТФМТА)$_3$	0,73	10,0	1,0
Zn(ТФМТА)$_2$	0,42	7,0	1,13
Pd(ТФМТА)$_2$	2,00	0,8	0,2
Pt(ТФМТА)$_2$	2,70	1,0	0,36

Примечание. Колонка из нержавеющей стали, 180 × 0,3 см, насадка — 2,5% апиезона L на универсале В (60—85 меш), температура разделения 170° С.

* При применении пламенно-ионизационного детектора. При использовании детектора по захвату электронов предел обнаружения хелата никеля снижается до $5 \cdot 10^{-5}$ *мкг* [14].

Хелаты свинца(II) и кадмия(II) сильно разлагались в хроматографической колонке [3]. Попытка синтезировать хелат меди(II) с ТФМТА окончилась неудачей из-за восстановления иона меди до Cu(I) с последующим образованием нелетучих полимерных продуктов [15]. Неудачными оказались попытки хроматографировать хелаты ртути(II) и золота(III) с ГФМТА [12]. В работе [12] упоминается также о синтезе хелатов меди(II), цинка(II), железа(II), кадмия(II) и свинца(II) с ГФМТА, однако ничего не сообщается об их летучести и хроматографическом поведении. Интересно, что бериллий(II), алюминий (III) и хром(III), образующие наиболее прочные β-дикетонаты, с β-тиокетонами вообще не реагируют.

Описаны комплексы кобальта(II) и никеля(II) с аналогами ацетилацетона, в которых оба донорных кислорода замещены на атомы серы (дитиоацетилацетон $CH_3CSCH_2CSCH_3$) и селена

(диселеноацетилацетон $CH_3CSeCH_2CSeCH_3$) [16]. Эти комплексы мономерны и также имеют плоскую квадратную структуру с делокализованными двойными связями в металлоцикле.

О летучести комплексов с диселеноацетилацетоном и их пригодности для газовой хроматографии в литературе нет никаких сведений. Хроматографические свойства хелата никеля с дитиоацетилацетоном были недавно изучены [2]. Оказалось, что этот хелат менее летуч, чем монотиоацетилацетонат никеля(II), однако хроматографические свойства его значительно лучше. Пики получаются более симметричными, и удается элюировать из колонки до 0,01—0,02 *мкг* хелата.

β-Кетоаминаты (β-кетоиминаты)

β-Кетоамины могут существовать в трех таутомерных формах:

I: $R_1-C(=O)-CH_2-C(=N-R_3)-R_2$; II: $R_1-C(-O-H)=CH-C(=N-R_3)-R_2$ (O—H···N); III: $R_1-C(=O)-CH=C(-NH-R_3)-R_2$ (O···H—N)

Методом ПМР показано, что в неполярных растворителях преобладает (более 95%) кетоаминная форма III с водородной связью [17—21].

β-Кетоамины легко образуются при взаимодействии β-дикетонов с первичными аминами:

$$R_1-C(OH)=CH-C(=O)-R_2 + R_3-NH_2 \longrightarrow R_1-C(-NH-R_3)=CH-C(=O)-R_2 + H_2O.$$

(в продукте N—H······O)

Найдено, что при конденсации первичных аминов с β-дикетонами, содержащими одну перфторалкильную концевую группу, эта группа в образующемся β-кетоамине располагается возле карбонильной группировки, т. е. в положении R_2 [22, 23]. Все вышесказанное справедливо также и для тетрадентатных β-кетоаминов, образующихся при конденсации двух молекул β-дикетона с молекулой диамина:

$$2R_1-C(=O)-CH=C(OH)-R_2 + H_2N-X-NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R_1-C(=O)-CH=C(-NH-)-R_2 \quad R_2-C(-NH-)=CH-C(=O)-R_1 + 2H_2O.$$

(атомы азота связаны: HN—X—NH)

Би- и тетрадентатные β-кетоамины, а также родственные им по строению салицилальдимины образуют многочисленные внутрикомплексные соединения с металлами. Многие из этих комплексов известны давно и подробно изучены. Методы синтеза β-кето-

аминов рассмотрены в статье Кромвелла [24], а свойства комплексов металлов с би- и тетрадентатными кетоаминами и салицилальдиминами подробно описаны в обзоре Хольма и сотр. [25].

Синтезированы и исследованы комплексы бидентатных β-кетоаминов с ионами Cr(III), Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II) и UO_2(II), тетрадентатных β-кетоаминов с ионами VO(II), MoO_2(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) и Cu(II). Салицилальдимины образуют также комплексы с Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), V(III), Cr(III), WO(IV), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(III), Zn(II), Nb(V), Ta(V), Be(II), Mg(II), Cd(II), Al(III), Ga(III) и In(III).

Для газовой хроматографии оказались пригодными преимущественно комплексы би- (I) и тетрадентатных (II) β-кетоаминов с двухвалентными ионами меди и металлов группы никеля:

I   II

В большинстве случаев эти комплексы, подобно β-тиокетонатам, имеют планарную структуру с делокализованными двойными связями в металлоцикле [25].

Первая попытка хроматографировать летучие β-кетоаминаты меди(II) и никеля (II) описана в 1966 г. [26]. Начиная с 1971 г. ряд интересных работ в этом направлении выполнен Белчером, Юденом и сотр. [2].

Исследования показали, что кетоамины по способности образовывать летучие комплексы лежат ближе к β-тиокетонам, чем к β-дикетонам. Основное отличие от β-тиокетонов состоит в том, что β-кетоамины, подобно β-дикетонам, образуют летучие комплексы с медью(II). В остальном же наблюдается большое сходство между β-кетоаминами и β-тиокетонами: и те и другие дают летучие комплексы преимущественно с двухвалентными катионами переходных металлов VIII группы периодической системы.

Из бидентатных β-кетоаминов практический интерес представляют преимущественно кетоамины, полученные конденсацией β-дикетонов с аммиаком, поскольку комплексы металлов с N-алкилзамещенными β-кетоаминами термически нестойки и склонны к гидролизу [2, 25].

Изучена летучесть и газохроматографическое поведение комплексов металлов с бидентатными β-кетоаминами, перечисленными в табл. III.3 [27—30].

Основные газохроматографические исследования проводились с хелатами перечисленных бидентатных β-кетоаминов с никелем(II), медью(II) и палладием(II). Летучесть полученных комплексов меди в общем сравнима с летучестью аналогичных β-дикетонатов. Подобно β-дикетонатам, комплексы, содержащие

Таблица III.3. Бидентатные β-кетоамины, использовавшиеся в газовой хроматографии

$R_1-C=C-C-R_2$ (R_1 при C–NH_2, C=O)		β-Кетоамин	Обозначение
R_1	R_2		
CH_3	CH_3	Аминоацетилацетон	Н—АП
CH_3	CF_3	Аминотрифторацетилацетон	Н—АТФА
CH_3	C_2H_5	Аминоацетилпропаноилметан	Н—ААПрН
C_2H_5	CF_3	Аминотрифторацетилпропаноилметан	Н—АТПрМ
$CH(CH_3)_2$	CF_3	Аминотрифторацетилизобутаноилметан	Н—АТИМ
CH_3	$C(CH_3)_3$	Аминоацетилпивалоилметан	Н—ААПМ
$C(CH_3)_3$	CF_3	Аминотрифторацетилпивалоилметан	Н—АТПМ
CH_3	$CH_2CH(CH_3)_2$	Аминоацетилизопентаноилметан	Н—ААИпМ
$CH_2CH(CH_3)_2$	CF_3	Аминотрифторацетилизопентаноилметан	Н—АТИпМ

трифторметильные группы, отличаются большей летучестью. Было отмечено, что бидентатные β-кетоаминаты легко отщепляют лиганды при сравнительно невысоких температурах. При контакте парообразных β-кетоаминатов с нагретой металлической поверхностью часто наблюдается химическое взаимодействие, что особенно вредно при использовании системы газовый хроматограф—масс-спектрометр. Наконец, если используемый β-кетоамин содержит примесь исходного β-дикетона, возможно образование смешанных хелатов, содержащих анионы β-кетоамина и β-дикетона, что осложняет анализ. С другой стороны, преимуществом бидентатных β-кетоаминатов является быстрота и легкость их образования из водных растворов. Вследствие недостаточной термостойкости и сорбционных эффектов в колонках предел обнаружения хелата меди с АТФА составляет 0,5 *мкг*, а хелата никеля — 0,1 *мкг* [27].

Более интересные результаты были получены при изучении хелатов металлов с тетрадентатными β-кетоаминами. Белчер, Юден и сотр. [27, 31—40] и Ричардсон и Сиверс [41] провели исследование свойств и газохроматографического поведения комплексов металлов (главным образом Cu(II), Ni(II) и Pd(II)) с обширной группой различных тетрадентатных β-кетоаминов (табл. III.4).

Наблюдаются три основных различия между хелатами перечисленных выше двухвалентных металлов с бидентатными и тетрадентатными β-кетоаминами. Во-первых, последние гораздо более термостойки, что, по-видимому, объясняется стабилизирующим влиянием третьего пятичленного цикла, образуемого атомами азота и углеводородным мостиком между двумя β-кето-

Таблица III.4. Тетрадентатные β-кетоамины, использовавшиеся в газовой хроматографии

$R_1-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH=\underset{\underset{HN}{\vert}}{C}-R_2$ — X — $R_3-\underset{\underset{NH}{\vert}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-R_4$					Обозначение
R_1	R_2	R_3	R_4	X	
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$(CH_2)_2$	H_2(энАА$_2$)
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$(CH_2)_3$	H_2(пнАА$_2$)
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$(CH_2)_4$	H_2(бнАА$_2$)
CF_3	CH_3	CH_3	CF_3	$(CH_2)_2$	H_2(энТФА$_2$)
CF_3	CH_3	CH_3	CF_3	$(CH_2)_3$	H_2(пнТФА$_2$)
CF_3	CH_3	CH_3	CF_3	$(CH_2)_1$	H_2(бнТФА$_2$)
$C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3	$C(CH_3)_3$	$(CH_2)_2$	H_2(энАПМ$_2$)
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$CH_2C(CH_3)$	H_2(ипнАА$_2$)
$C(CH_3)_3$	CH_2	CH_3	$C(CH_3)_3$	$CH_2C(CH_3)$	H_2(ипнАПМ$_2$)
CF_3	CH_3	CH_3	CF_3	$CH_2C(CH_3)$	H_2(ипнТФА$_2$)
$CH(CH_3)_2$	CH_3	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$(CH_2)_2$	H_2(энИБМ$_2$)
$C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3	$C(CH_3)_3$	$(CH_2)_3$	H_2(пнАПМ$_2$)
CF_3	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	CF_3	$(CH_2)_2$	H_2(энТПМ$_2$)
CF_3	CH_3	CH_3	CH_3	$(CH_2)_2$	H_2(энААТФА)
CF_3	CH_3	CH_3	CH_3	$(CH_2)_3$	H_2(пнААТФА)
CF_3	CH_3	CH_3	CH_3	$(CH_2)_4$	H_2(бнААТФА)
CF_3	CF_3	CF_3	CF_3	$(CH_2)_2$	H_2(энГФА$_2$)

аминными радикалами. Во-вторых, летучесть комплексов с тетрадентатными лигандами значительно ниже, чем можно было ожидать в результате утяжеления молекулы небольшим углеводородным мостиком. По-видимому, это объясняется увеличением межмолекулярного взаимодействия. Тем не менее благодаря высокой термостойкости хроматографические свойства большинства тетрадентатных β-кетоаминатов значительно лучше, чем бидентатных (меньше предел обнаружения). В-третьих, оказалось, что, в отличие от всех до сих пор известных летучих комплексов, хелаты металлов с тетрадентатными β-кетоаминами, содержащими фторалкильные заместители, обладают меньшей летучестью, чем комплексы с аналогичными нефторированными лигандами. Объяснение этому факту пока не найдено.

С практической точки зрения недостатком тетрадентатных β-кетоаминов, содержащих перфторалкильные заместители, является чрезвычайно малая растворимость их в воде. Вследствие этого применение обычных для β-дикетонатов экстракционных методик количественного получения хелатов из водных растворов становится затруднительным и приходится вести синтез в гомогенных трехкомпонентных смесях типа хлороформ—метанол—вода или бензол—метанол—вода, в которых лиганд растворим лучше. Однако и в этом случае фторсодержащие тетрадентатные β-кетоамины реагируют с ионами Cu(II) и Ni(II) гораздо медленнее, чем нефторированные β-кетоамины. Кроме того, при использовании такого метода получения хелатов трудно удалить избы-

ток лиганда, который может мешать при последующем газохроматографическом определении хелата.

Поведение многих исследованных тетрадентатных β-кетоаминатов в хроматографических колонках близко к идеальному. Термическое разложение и сорбционные эффекты при надлежащем выборе колонки практически отсутствуют, что позволяет при использовании электронно-захватного детектора определять до 10^{-12} *г* хелата, содержащего две трифторметильные группы. Чувствительность электронно-захватного детектора к нефторированным β-кетоаминатам приблизительно на два порядка ниже [33].

Интересными свойствами обладают комплексы меди и никеля с тетрадентатными β-кетоаминами, содержащими всего одну трифторметильную группу, например H_2(энААТФА). Скорость образования этих комплексов в водных растворах значительно выше, чем в случае лигандов, содержащих две трифторметильные группы. В то же время чувствительность электронно-захватного детектора к этим хелатам в 20 раз превышает чувствительность его к нефторированным комплексам [32, 33].

Необычайно высокой летучестью отличаются хелаты меди и никеля с лигандом H_2(энТПМ$_2$), содержащим *трет*-бутильные концевые группы. Эти комплексы удается элюировать из хроматографической колонки при температурах на 80—100° С ниже, чем необходимо, например, для хелатов тех же металлов с H_2(энТФА$_2$).

Недавно хорошие результаты были получены при исследовании хроматографических свойств ряда тетрадентатных β-кетоаминатов ванадила [35].

Исследованы также летучесть и хроматографическое поведение комплексов ряда металлов с салицилальдиминами состава

Идея применить салицилальдиминаты в газовой хроматографии весьма привлекательна, поскольку салицилальдимины образуют хелаты с гораздо большим числом металлов, чем β-кетоамины [25]. Однако пока достигнутые результаты довольно скромны.

В первой работе на эту тему [26] исследовано хроматографическое поведение хелатов меди с салицилальдиминами, содержащими в качестве R_1 метил, этил или *н*-пропил. Было найдено, что наилучшей термостойкостью обладает хелат с этильными заместителями, который в микрограммовых количествах элюировался из хроматографической колонки с 0,5% силикона или апиезона L на стеклянных шариках при температуре 150° С.

Позднее описано газохроматографическое поведение хелатов меди(II), никеля(II) и цинка(II) с салицилальдиминами, где $R_1=H$, CH_3, C_2H_5, *н*-пропил и *трет*-бутил [42, 43]. Термогравиметрические исследования показали, что хелаты никеля со всеми перечисленными лигандами возгоняются без остатка. Наименее летучим оказался салицилальдиминат никеля с $R_1=H$, а наиболее летучим — хелат с лигандом, где R_1 — *трет*-бутил. Хроматографическое разделение проводили на колонках из стекла и нержавеющей стали с 2% дексила-300 на хромосорбе-750 при 200—230° С. При этом удавалось элюировать нанограммовые количества хелатов. Юден и Уолдмен [42] считают, что такое снижение предела обнаружения объясняется использованием лучшей (менее адсорбционно- и каталитически активной) насадки колонки. Юден и Гендерсон [2] предполагают, что при применении фторзамещенных салицилальдиминов можно ожидать получения комплексов с еще лучшими хроматографическими свойствами.

Попытки хроматографировать тетрадентатные салицилальдиминаты не дали положительных результатов [43].

Диалкилдитиокарбаминаты (диалкилдитиокарбаматы)

Диэтилдитиокарбаминат натрия $(C_2H_5)_2N{-}C\langle{}^{\displaystyle S}_{\displaystyle SNa}$ (двойная связь C=S) образует со многими металлами хелатные комплексы состава

$$\left(\begin{matrix}C_2H_5\\ \\C_2H_5\end{matrix}\!\!>N{-}C\langle\!\!\begin{matrix}S\\ \\S\end{matrix}\right)_n M.$$

Эти комплексы плохо растворимы в воде и хорошо — в органических растворителях [1]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, диэтилдитиокарбаминат никеля(II) имеет планарную структуру с делокализованными двойными связями в металлоцикле [44]. О летучести диалкилдитиокарбаминатов металлов до 1969 г. ничего не было известно.

Первое сообщение об успешном осуществлении газохроматографического разделения диэтилдитиокарбаминатов меди, никеля и цинка [45] вначале было поставлено под сомнение [46]. Однако более поздние исследования подтвердили, что при температурах порядка 240—270° С можно осуществить газовую хроматографию диэтилдитиокарбаминатов никеля(II), цинка(II), меди(II), палладия(II), платины(II), свинца(II) и кадмия(II) [47—50]. Позднее были синтезированы ди(трифторэтил)дитиокарбаминаты ряда металлов [51], которые хроматографировались при более низких температурах. Удовлетворительные газохроматографические свойства показали комплексы двухвалентных ионов никеля, меди, цинка, свинца и кадмия, а также висмута(III) и сурьмы(III).

Разработан метод количественного газохроматографического определения цинка, кадмия и меди в виде диэтилдитиокарбаминатов в донных морских осадках при содержании этих металлов порядка $10^{-4}\%$ [52]. Ахмад и Азиз [53] нашли, что при использовании электронно-захватного детектора можно определять диэтилдитиокарбаминаты никеля в количестве 3—8 *нг* в пробе и свинца — 8—10 *нг* в пробе.

Диалкилдитиофосфинаты

Клейнман и Нееб [54, 55] описали газовую хроматографию диалкилдитиофосфинатных комплексов металлов состава

$$\left(\begin{matrix}R_1 \\ R_1\end{matrix}\!>\!P\!<\!\begin{matrix}S \\ S\end{matrix}\right)_n M$$

В работе [54] приведены хроматограммы индивидуальных хелатов золота(I), кадмия(II) и цинка(II), полученные при 220° С на колонке с 3% силикона OV-225 на хромосорбе W, а также хроматограмму разделения диэтил-, дипропил- и дибутилзамещенных дитиофосфинатов цинка. Более подробное изучение летучести и газохроматографического поведения диэтилдитиофосфинатов цинка, кадмия, никеля и свинца(II) проведено в работе [55]. Несмотря на то что при термогравиметрическом исследовании ни один из перечисленных комплексов не испарялся без остатка (остаток в виде сульфидов составлял 2,8—10,6%), авторы показали возможность полного разделения всех перечисленных хелатов на колонке с 3% силикона OV-17 при 220° С и количественного определения до 10^{-8} *г* хелата. По аналогии с диалкилдитиокарбаминатами можно предполагать, что замена алкильных групп в лиганде на перфторалкильные позволит получить летучие дитиофосфинаты металлов с лучшими газохроматографическими свойствами.

Диалкилдитиофосфаты

Кардуэлл и Мак-Донаф [56] исследовали летучесть и хроматографическое поведение О,О-диалкилдитиофосфатов ряда металлов состава

$$\left(\begin{matrix}R_1{-}O \\ R_1{-}O\end{matrix}\!>\!P\!<\!\begin{matrix}S \\ S\end{matrix}\right)_n M,$$

где $R_1 = -C_2H_5$ и $-CH(CH_3)_2$. Из колонок с диатомитовыми твердыми носителями эти хелаты не элюировались независимо

от используемой жидкой фазы. Из стеклянной колонки с апиезоном L или силиконом SE-30 на силанизированных стеклянных шариках авторам удалось при 155° С элюировать микрограммовые количества хелатов цинка, никеля, палладия(II) и платины(II), а при температурах около 200° С — хелаты родия(III) и хрома(III). Диизопропилдитиофосфаты меди, ртути(II), золота(III), рутения(III) и иридия(III) при температурах до 200° С элюировать не удалось. Авторы тем не менее считают, что диалкилдитиофосфатные комплексы цинка и палладия пригодны для газохроматографического определения этих элементов в нанограммовых количествах.

Другие летучие соединения металлов

Баррет и сотр. [57] исследовали пригодность для газовой хроматографии возгоняющихся оксиацетатов (ОА) и оксипропионатов (ОП) бериллия и цинка состава M_4OR_6, где R — CH_3COO^- или $C_2H_5COO^-$. Авторам удалось разделить ОА и ОП бериллия и цинка при 150° С на стеклянной колонке с 5% апиезона L на силанизированном универсале В. Кардуэлл и Картер [58] описали хроматографию оксиацетата, оксипропионата, оксипивалолата и оксиизобутирата бериллия. Летучесть всех этих соединений заметно ниже летучести ацетилацетоната бериллия. В работах не указываются пределы обнаружения исследованных соединений, однако, судя по форме пиков на приведенных хроматограммах, можно предполагать, что эти соединения мало пригодны для количественного газохроматографического анализа. Описана также газовая хроматография ряда алкоксидов алюминия, титана(IV), циркония и гафния(IV). Судя по хроматограммам, эти соединения также мало пригодны для количественного анализа [59].

Представляет интерес возможность газохроматографического определения некоторых металлов в виде летучих триметилсилильных производных соответствующих металлсодержащих анионов. Так, в работах по газохроматографическому анализу анионов [60, 61] упоминается в числе прочих возможность определения ванадат-иона VO_3^-. Поскольку в состав анионов могут входить многие металлы (Al, Cr, Mn, Nb, Ta, Mo, W, Re и др.), это вселяет надежду на появление новых методик газохроматографического определения металлов.

Наконец, необходимо отметить возможность количественного определения металлов в виде летучих металлоорганических соединений. Этот тип соединений обычно считают мало интересным для применения в газохроматографическом анализе металлов, поскольку в большинстве случаев не удавалось добиться количественного перевода металла в соответствующее соединение. Однако оказалось, что существуют исключения из этого правила. Первой работой такого типа явилась опубликованная в 1968 г. статья Бока и Монержана по количественному определению

микрограммовых количеств таллия в виде его циклопентадиенильного производного [62]. Правда, пока это единственная работа по использованию производных циклопентадиена в этом направлении. Опубликованы две интересные статьи, посвященные газовой хроматографии ряда элементов (Tl, Se, Te, Hg, As, Sb, Bi, Sn) в виде фенильных производных состава MPh_n (где Ph — фенильный радикал) [63, 64]. Очень важно, что фенильные производные всех перечисленных элементов (кроме таллия) легко получались количественно по реакции фенилмагнийбромида с диэтилдиокарбаминатами соответствующих металлов в абсолютном эфире.

Авторам [63, 64] удалось разделить феноляты селена, теллура, ртути, мышьяка, сурьмы и висмута на колонке с 5% карбовакса 20 М с добавкой терефталевой кислоты на газохроме Q при программировании температуры от 180 до 220° С (10 *град/мин*), а также феноляты таллия, селена и теллура на колонке с 3% силикона OV-17 на газохроме Q в изотермическом режиме при 160° С. Возможно, что дальнейшие исследования в этом направлении позволят разработать количественные газохроматографические методы определения перечисленных, а также и других элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотов Ю. А.* — Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968, с. 17.
2. *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889—916.
3. *Belcher R., Stephen W. J., Thomson I. J., Uden P. C.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 1017—1030.
4. *Chaston S. H., Livingstone S. E.* — Proc. Chem. Soc., 1964, p. 111—118.
5. *Chaston S. H., Livingstone S. E.* — In: Proceedings of the 8th International Conference on Coordination Chemistry. Vienna, 1964, p. 370—374.
6. *Chaston S. H., Livingstone S. E., Lockyer T. N.* et al. — Austr. J. Chem., 1965, v. 18, p. 673—689.
7. *Ho R. K., Livingstone S. E., Lockyer T. N.* — Ibid., p. 1927—1934.
8. *Ho R. K., Livingstone S. E., Lockyer T. N.* — Ibid., 1966, v. 19, p. 1179—1185.
9. *Шугам Е. А., Школьникова Л. М., Ливингстон С. Е.* — Ж. структ. хим., 1967, т. 8, с. 550—558.
10. *Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — Chem. Communs, 1969, N 6, p. 269—270.
11. *Belcher R., Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — Ibid., 1970, N 16, p. 1019—1020.
12. *Bayer E., Muller H. P., Sievers R. E.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 2012—2014.
13. *Belcher R., Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 1851—1857.
14. *Barratt R. S., Belcher R., Stephen W. I., Uden P. C.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 59, p. 59—73.
15. *Bayer E., Muller H. P.* — Tetrahedron Lett., 1971, N 6, p. 533—539.
16. *Barraclough C. G., Martin R. L., Stewart I. M.* — Austr. J. Chem., 1969, v. 22, p. 891—898.
17. *Dudek G. O., Holm R. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2099—2104.
18. *Dudek G. O., Holm R. H.* — Ibid., p. 3914—3917.

19. *Dudek G. O., Holm R. H.* — Ibid., 1962, v. 84, p. 2691—2697.
20. *Dudek G. O., Volp G. P.* — Ibid., 1963, v. 85, p. 2697—2703.
21. *Dudek G. O., Dudek E. P.* — Ibid., 1964, v. 86, p. 4283—4287.
22. *McCarthy P. J., Martell A. E.* — Ibid., 1956, v. 78, p. 264—266.
23. *Hovey R. J., Martell A. E.* — Ibid., 1960, v. 82, p. 364—365.
24. *Cromwell N. H.* — Chem. Rev., 1946, v. 38, p. 83—86.
25. *Holm R. H., Everett G. W., Chakravorty A.* — Progr. Inorg. Chem., 1966, v. 7, p. 83—85.
26. *Miyazaki M., Imanuri T., Kunugi T., Tamura Z.* — Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1966, v. 14, p. 117—123.
27. *Belcher R., Martin R. J., Stephen W. J.* et al. — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1197—1203.
28. *Parees D. M.* — Ph. D. Dis. Univ. of Massachusetts, 1976; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.
29. *Martin R. J.* — Ph. D. Thesis. Univ. of Birmingham, 1972; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.
30. *Kamalizad A.* — Ph. D. Thesis. Univ. of Massachusetts, 1974; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.
31. *Belcher R., Pravica M., Stephen W. I., Uden P. C.* — Chem. Communs, 1971, N 1, p. 41—42.
32. *Belcher R., Blessel K., Cardwell T. J.* et al. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1127—1144.
33. *Clark P. J.* — Ph. D. Dis. Univ. of Massachusetts, 1977; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst., 1977, v. 102, p. 889.
34. *Uden P. C., Henderson D. E.* — J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 309—318.
35. *Dilli S., Patsalides E.* — Ibid., 1977, v. 130, p. 251—259.
36. *Uden P. C., Henderson D. E., Kamalizad A.* — J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 591—598.
37. *Uden P. C., Henderson D. E., Burgett C. A.* — Anal. Lett., 1974, v. 7, p. 807—818.
38. *Uden P. C., Blessel K.* — Inorg. Chem., 1973, v. 18, p. 352—355.
39. *Khalique A.* — Ph. D. Thesis. Univ. of Birmingham, 1974; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.
40. *Henderson D. E.* — Ph. D. Diss. Univ. of Massachusetts, 1975; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.
41. *Richardson M. F., Sievers R. E.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 1895—1899.
42. *Uden P. C., Waldman B. A.* — Anal. Lett., 1975, v. 8, p. 91—102.
43. *Waldman B. A.* — Ph. D. Dis. Univ. of Massachusettss, 1976; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.
44. *Шугам Е. А., Левина В. М.* — Кристаллографпя, 1960, т. 5, с. 257—264.
45. *D'Ascenzo G., Wendlandt W. W.* — J. Therm. Anal., 1969, v. 1, p. 423—428.
46. *Flaherty B., McCutcheon G.* — Ibid., 1971, v. 3, p. 75—80.
47. *Krupčik J., Garaj J., Holotik Š., Oktavec D., Košik M.* — J. Chromatogr., 1975, v. 112, p. 189—196.
48. *Tavlaridis A., Neeb R.* — Naturwissenschaften, 1976, Bd. 63, S. 146—147.
49. *Masaryk J., Krupčik J., Garaj J., Košik M.* — J. Chromatogr., 1975, v. 115, p. 256—258.
50. *Cardwell T. J., Desarro D. J., Uden P. C.* — Anal. chim. acta, 1976, v. 85, p. 415—419.
51. *Tavlaridis A., Neeb R.* — Z. anal. Chem., 1976, Bd. 282, S. 17—19.
52. *Radeck A., Haliewicz W., Grzybowski J., Lamparczyk H.* — J. Chromatogr., 1978, v. 151, p. 259—262.
53. *Ahmad M., Aziz A.* — Ibid., 1978, v. 152, p. 542—545.
54. *Kleinmann A., Neeb R.* — Naturwissenschaften, 1973, Bd. 60, S. 201.
55. *Kleinmann A., Neeb R.* — Z. anal. Chem., 1977, Bd. 285, S. 107—109.
56. *Cardwell T. J., McDonough P. S.* — Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1974, v. 10, p. 283—285.

57. *Barratt R. S., Belcher R., Stephen W. I., Uden P. C.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 57, p. 447.
58. *Cardwell T. J., Carter M. R.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 2139—2141.
59. *Brown L., M., Mazdiyasni R. S.* — Analyt. Chem., 1969, v. 41, p. 1243—1250.
60. *Butts W. C.* — Anal. Lett., 1970, v. 3, p. 29—34.
61. *Butts W. C., Rainey W. T.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 538—544.
62. *Bock R., Monerjan A.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 235, S..317—321.
63. *Schwedt G., Rüssel H. A.* — Chromatographia, 1972, Bd. 5, S. 242—244.
64. *Schwedt G., Rüssel H. A.* — Z. anal. Chem., 1973, Bd. 264, S. 301—303.

Глава IV

АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Газохроматографическое определение летучих соединений металлов может быть выполнено на стандартном газовом хроматографе при соблюдении ряда условий, которые рассматриваются ниже.

Ввод пробы

В подавляющем большинстве случаев пробу хелата вводят в хроматограф в виде раствора в органическом растворителе обычным микрошприцем. Необходимо, чтобы при испарении проба по возможности меньше соприкасалась с металлической поверхностью. Для этого в узлы ввода хроматографов, снабженных металлическими испарителями, вставляют стеклянные вкладыши [1]. Пренебрежение этим правилом приводит к неудовлетворительным результатам даже при работе с наиболее стабильными комплексами, такими, как фторированные β-дикетонаты бериллия и алюминия.

Мошьер и Сиверс [1] рекомендуют при введении пробы шприцем оставлять иглу шприца в испарителе довольно продолжительное время (30 *сек*). Целесообразность этой рекомендации вызывает сомнение, поскольку в этом случае значительная часть пробы (примерно от $^1/_2$ до $^1/_5$ в зависимости от размера пробы и объема иглы) испаряется из иглы, и, следовательно, во время испарения она находится в контакте с металлической поверхностью. В процессе проведенных нами опытов по вводу в хроматограф проб твердого трифторацетилацетоната меди(II) было замечено, что при испарении хелата меди из капсул, изготовленных из нержавеющей стали и из стекла, хроматограммы в первом случае заметно хуже. Это, возможно, означает, что частичное разложение

хелатов металлов, которое часто наблюдается при хроматографических опытах, в некоторых случаях может объясняться именно влиянием металла иглы шприца. Поэтому, вероятно, лучше осуществлять ввод пробы шприцем возможно быстрее и немедленно извлекать иглу из испарителя хроматографа, чтобы уменьшить объем пробы, испаряющейся из иглы. Разумеется, при калибровке стандартные растворы необходимо вводить таким же образом. Целесообразно использовать системы ввода твердых или жидких проб в стеклянных ампулах, позволяющие полностью исключить контакт анализируемой пробы с металлом.

Колонки

Чаще всего для разделения хелатов металлов используют колонки из стекла или политетрафторэтилена. При применении металлических колонок иногда наблюдаются осложнения. Так, Мошьер и Сиверс [1, с. 84] указывают, что при использовании металлических колонок в некоторых случаях наблюдалось искажение формы пиков и обесцвечивание выходящих из колонки продуктов. Свободные β-дикетоны, нередко входящие в состав пробы, могут реагировать с металлом колонки с образованием соответствующего β-дикетоната и тем самым загрязнять пробу. Однако есть работы, в которых применение металлических колонок было вполне успешным [2—4].

Диаметр применяемых колонок обычно 2—4 *мм*, иногда 6 *мм*. Длина колонок при разделении хелатов металлов составляет 0,3—0,7 *м*, и лишь в редких случаях применялись колонки длиннее 2 *м*. Нам неизвестно ни одной работы по разделению хелатов металлов на капиллярных колонках.

Твердый носитель

В качестве твердого носителя чаще всего используют силанизированные белые диатомитовые носители — хромосорб W, газохром Q, хроматон N и др. Авторы ряда работ утверждают, что силанизирование твердого носителя сильно снижает адсорбционные эффекты при газовой хроматографии фторированных β-дикетонатов металлов. По нашим наблюдениям [5], при хроматографировании трифторацетилацетоната меди(II) на колонке с 5% силикона SE-54 количество хелата, потребное для насыщения колонки, при использовании силанизированного хроматона N было несколько меньше, чем при применении несиланизированного хроматона. Ранее показано [6], что применение розовых твердых носителей типа сферохрома-1 при газовой хроматографии фторированных β-дикетонатов алюминия приводит к неудовлетворительным результатам. Из числа других твердых носителей использовались стеклянные шарики, которые в большинстве случаев давали удовлетворительные результаты [7—9], а также тефлон, который, по утверждению авторов работы [10],

позволял получать хорошие пики β-дикетонатов хрома, алюминия и железа(III) практически без насыщения колонок.

Однако имеются также данные, противоречащие некоторым из изложенных выше. Так, Барджет и Фриц [11] нашли, что при хроматографировании комплекса тербия $Tb(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$ на силанизированном твердом носителе получались худшие результаты: увеличивалось количество хелата, необходимое для насыщения колонки, и наблюдалось появление дополнительных пиков на хроматограмме. В работе [5] показано, что при использовании в качестве твердого носителя полихрома-1, по свойствам аналогичного тефлону, наблюдается заметное насыщение колонки при хроматографировании трифторацетилацетоната меди(II).

Жидкие фазы

Ассортимент жидких фаз, применяемых в газовой хроматографии хелатов металлов, сравнительно невелик. Попытки использовать жидкие фазы, содержащие полярные функциональные группы (полиэтиленгликоли, полиэфиры) обычно не дают удовлетворительных результатов [10]. Чаще всего используют полиметилсилоксановые, полиметилфенилсилоксановые и полиметилтрифторпропилсилоксановые масла и каучуки типа OV-101, SE-30, E-301, DC-550, DC-710, QF-1, нанесенные на твердый носитель в количестве 2—5%.

Иногда используются и углеводородные жидкие фазы — апиезон L, апиезон H, полиэтиленовый воск, парафин. По утверждению нескольких авторов [11, 12], наилучшей современной насадкой для разделения недостаточно термостойких хелатов металлов является хромосорб-750, содержащий 2—5% карборанполиметилсилоксана дексила-300.

В работе [13] описано газоадсорбционное разделение гексафторацетилацетонатов ряда металлов на пористом фторопласте-4.

Детекторы

Летучие хелаты металлов детектируются всеми газохроматографическими детекторами универсального назначения. Мы не рассматриваем здесь конструкцию и принцип действия таких широко распространенных детекторов, как катарометр, пламенно-ионизационный и электронно-захватный детекторы, поскольку они неоднократно описаны в литературе (см., например, книгу Мак-Нейра и Бонелли [14]). Специфичные к хелатам металлов детекторы, представляющие для нас особый интерес, будут рассмотрены несколько подробнее.

Детекторы общего назначения

Детектор по теплопроводности (катарометр) использовался в основном в ранних работах по газовой хроматографии хелатов металлов. Его применение подробно рассмотрено Мошьером и

Сиверсом [1]. Сравнительно малая чувствительность (предел обнаружения хелатов металлов этим детектором составляет около 1 *мкг*) делает его малопригодным для целей практического анализа металлов. Он представляет ценность только для препаративной газовой хроматографии хелатов, поскольку при детектировании разделяемые вещества не разрушаются. Однако до настоящего времени препаративное газохроматографическое разделение хелатов металлов использовалось мало и в этой области нам известна всего одна работа [15]. Кроме того, в результате контакта парообразных хелатов металлов и свободного β-дикетона с нагретыми чувствительными элементами катарометра возможны нежелательные эффекты — термическое разложение хелатов, разрушение нитей катарометра в результате взаимодействия со свободным β-дикетоном и появление вследствие этого взаимодействия новых летучих хелатов, которые могут загрязнить разделяемые продукты (это особенно важно при препаративном разделении). За последнее десятилетие катарометр в газовой хроматографии летучих комплексов металлов применялся редко.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) использовался для детектирования летучих хелатов металлов многими авторами. Преимуществами этого детектора, как известно, являются широкий динамический диапазон (10^6 и более) и сравнительно высокая чувствительность (предел обнаружения хелатов металлов достигает ~ 1 *нг*). Недостатком ПИД является его большая чувствительность к органическим растворителям. В результате этого пик растворителя часто мешает определению малых количеств хелатов из растворов. Более того, при детектировании фторированных β-дикетонатов металлов ПИД проявляет даже «отрицательную селективность» к последним: чувствительность его, например, к трифторацетилацетонату алюминия примерно в 4 раза хуже, чем к бензолу. ПИД обладает высокой чувствительностью также и к свободным β-дикетонам, что во многих случаях нежелательно. Наконец, еще одним недостатком ПИД является осаждение на электродах окислов металлов, образующихся при сгорании детектируемых хелатов. При длительном использовании ПИД для анализа хелатов металлов он нуждается в периодической чистке.

Специфичные детекторы

Электронно-захватный детектор (ЭЗД) является чрезвычайно ценным инструментом для детектирования малых количеств летучих комплексов металлов. Уже первые работы в этой области показали, что ЭЗД обладает высокой чувствительностью и селективностью к β-дикетонатам металлов, причем при введении в молекулу комплекса перфторалкильных групп чувствительность повышается [1]. Максимальная достигнутая до сих пор чувствительность соответствует пределу обнаружения $4 \cdot 10^{-14}$ *г* хелата (трифторацетилацетоната бериллия) [16]. Чувствительность ЭЗД

к нефторированным хелатам металлов на 1—2 порядка ниже [17], однако остается весьма высокой.

Сигнал детектора зависит также и от природы иона металла. Так, пределы обнаружения трифторацетилацетонатов бериллия, хрома и алюминия в сравнимых условиях относятся как 1 : 6 : 22 [18]. Встречающиеся иногда данные о меньшей чувствительности ЭЗД к фторированным β-дикетонатам других металлов в большинстве случаев, по-видимому, объясняются не характеристиками детектора, а неудовлетворительными свойствами исследуемых комплексов, которые вследствие разложения или сорбционных эффектов в колонке в малых количествах просто не доходят до детектора в виде хроматографического пика (см. главу V).

Известным недостатком первых моделей ЭЗД был малый линейный динамический диапазон. Однако за последние годы появились новые конструкции ЭЗД, в которых этот недостаток в большой мере устранен. Возможность загрязнения радиоактивного источника продуктами разложения хелатов металлов устраняется при применении ЭЗД, в которых источник обдувается инертным газом. Наилучшие результаты дают ЭЗД с радиоактивными источниками, содержащими ^{63}Ni, тритид скандия или плутоний [19, 20].

Недостатком ЭЗД является его высокая чувствительность к свободным фторированным β-дикетонам. Из-за этого во все практические методики по определению малых примесей металлов в виде фторированных β-дикетонатов приходится вводить операцию отделения хелата от избытка свободного β-дикетона (обычно путем реэкстракции последнего из органической фазы раствором щелочи). Эта же особенность ЭЗД, к сожалению, делает невозможным его использование в газовой хроматографии хелатов металлов при применении газа-носителя, содержащего пары свободного β-дикетона.

Пламенно-ионизационный детектор с водородной атмосферой (ДВА) впервые применен Хиллом и Ауэ [21, 22] для детектирования ферроцена и алкильных производных олова и свинца. Он представляет собой пламенно-ионизационный детектор с несколько удлиненной горелкой, в котором кислород, подаваемый в газ-носитель в небольшом количестве, сгорает в атмосфере водорода. Проведенные нами исследования пригодности детектора такого типа для детектирования летучих хелатов металлов показало, что с его помощью можно детектировать количества порядка 10^{-10}—10^{-11} *г* фторированных β-дикетонатов алюминия, т. е. по чувствительности ДВА занимает промежуточное положение между ПИД и ЭЗД. Благодаря малой (примерно на пять порядков ниже, чем у ПИД) чувствительности ДВА к органическим растворителям и свободным β-дикетонам он может быть с успехом использован для работы с газом-носителем, содержащим пары лиганда. К недостаткам описанной конструкции ДВА относятся сравнительно малый линейный динамический диапазон и сильная зависимость

чувствительности детектора от расходов газа и геометрии детектора. Кроме того, он, подобно ПИД, нуждается в периодической чистке горелки и электродов.

Спектральные детекторы

За последние годы опубликован ряд работ по применению детекторов, основанных на определении летучих соединений металлов путем измерения интенсивности линий их эмиссионных спектров или спектров поглощения. Отличительной особенностью этих детекторов является их высокая селективность, позволяющая проводить определение даже при неполном разделении соединения искомого металла от летучих соединений других металлов, присутствующих в пробе. При применении спектральных детекторов отпадает необходимость в проверке, принадлежит ли полученный хроматографический пик именно соединению искомого элемента. Однако это свойство может оказаться и нежелательным, если необходимо в одном хроматографическом опыте определять несколько элементов, так как в этом случае нужно либо быстро перестраивать прибор с одной спектральной линии на другую, либо проводить многоканальное детектирование сразу по нескольким спектральным линиям, что приводит к усложнению прибора.

Безусловным преимуществом спектральных детекторов является их нечувствительность к органическим растворителям, в том числе и к β-дикетонам, что позволяет определять малые количества летучих комплексов металлов в растворах без отделения избытка свободного β-дикетона и работать с газом-носителем, содержащим значительные концентрации паров β-дикетонов.

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) использовался в качестве детектора для определения летучих соединений металлов (в том числе β-дикетонатов) в ряде работ [23—27]. Предел обнаружения соединений различных металлов изменяется в широких пределах в зависимости от природы металла: от $1 \cdot 10^{-11}$ моля для гексафторацетилацетоната родия(III) (что сравнимо с чувствительностью пламенно-ионизационного детектора) до $2 \cdot 10^{-8}$ моля для хлорида циркония(IV) [24]. Линейный динамический диапазон достигает 4 порядков. Хилл и Ауэ [25] установили, что наилучшие результаты получаются при использовании водородно-воздушного пламени, обогащенного водородом (расход, *мл/мин*: H_2 830, O_2 120, воздух 100). Росс и Шефик [27] описали газохроматографическое определение хрома в биологических объектах в виде трифторацетилацетоната хрома(III) с применением пламенно-фотометрического детектора. Определение проводили в интервале 0—90 *нг* хрома в пробе.

Микроволновый плазменный детектор (МПД) основан на измерении интенсивности эмиссионных линий элемента, возбужденных сверхвысокочастотным (~2500 *Мгц*) разрядом. Разряд происходит в кварцевой трубке диаметром 1—2 *мм*, через которую проходит

газ-носитель (аргон), выходящий из хроматографической колонки. Схема детектора изображена на рис. IV.1. Чувствительность его к различным металлам колеблется в меньшей степени, чем у ПФД. Пределы обнаружения трифторацетилацетонатов хрома, алюминия, галлия и скандия сравнимы с величинами, достигаемыми при применении ЭЗД [28—30, 35]. МПД с успехом использовался для определения микроколичеств хелатов меди, алюминия, бериллия, индия и галлия в газе-носителе с добавкой паров лиганда [31—34].

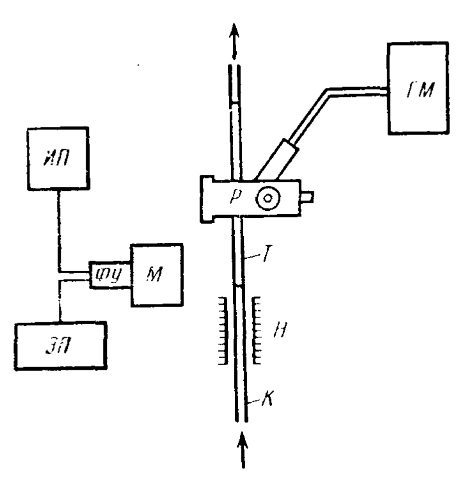


Рис. IV.1. Схема микроволнового плазменного детектора [29]

К — колонка; *Н* — нагреватель; *Т* — кварцевая трубка; *Р* — резонатор; *ГМ* — генератор микроволнового излучения; *М* — монохроматор; *ФУ* — фотоумножитель; *ИП* — источник питания; *ЭП* — электронный потенциометр

Спектральный атомно-абсорбционный детектор. Чувствительность, близкая к чувствительности пламенно-ионизационного детектора, была достигнута при детектировании летучих соединений металлов с помощью атомно-абсорбционного спектрометра [36—39]. К числу недостатков этой детектирующей системы следует отнести малый линейный динамический диапазон и высокую стоимость.

Описано применение атомно-абсорбционного спектрометра для прямого измерения летучести хелатов металлов (без применения хроматографической колонки) [40]. Однако, по мнению авторов работы [41], достоверность полученных в этой работе результатов вызывает сомнение.

Масс-спектрометрический детектор. Система газовый хроматограф—масс-спектрометр (ГХ—МС) использовалась для газовой хроматографии хелатов металлов в ряде работ [7, 42—45]. Масс-спектрометрический детектор является наиболее универсальным в том смысле, что позволяет по желанию оператора проводить как неселективное (по суммарному ионному току), так и селективное (по линии с выбранным значением *m*/*e*) детектирование. При селективном детектировании трифторацетилацетоната хрома по иону $Cr(ТФА)_2^+$ предел обнаружения достигал $5 \cdot 10^{-13}$ *г* хелата [46], что сравнимо с пределом обнаружения при применении ЭЗД. Необходимо, однако, иметь в виду, что при применении масс-спектрометрической детектирующей системы в результате контакта парообразного хелата, а также свободного β-дикетона с металлическими частями масс-спектрометра возможны нежелательные химические реакции, которые могут привести как к разложению определяемого хелата, так и к появлению новых летучих соединений металлов, отсутствующих в исходной пробе.

Прочие детекторы

В литературе отсутствуют данные о применении для детектирования летучих комплексов металлов таких детекторов, как аргоновый ионизационный, детектор по сечению ионизации, гелиевый ионизационный и плотномер. Тем не менее несомненно, что эти детекторы также пригодны для определения хелатов металлов. Селективный к сере пламенно-фотометрический детектор должен дать хорошие результаты для определения β-тиокетонатов, диалкилдитиокарбаминатов, диалкилдитиофосфатов и диалкилдитиофосфинатов металлов, а специфичный к фосфору термоионный детектор, вероятно, пригоден для определения микроколичеств диалкилдитиофосфинатов и диалкилдитиофосфатов металлов, а также для β-дикетонатов металлов, включающих молекулы фосфорсодержащих нейтральных доноров, например трибутилфосфиноксида или трибутилфосфата.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мошьер Р., Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967. 175 с.
2. *Ross W. D., Wheeler R.* — Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 266—271.
3. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomij K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 763—770.
4. *Ahmad M., Aziz A.* — J. Chromatogr., 1978, v. 152, p. 542—545.
5. *Sokolov D. N., Davydov A. V., Prokofyev S. Yu.* et al. — Ibid., 1978, v. 155, p. 241—247.
6. *Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н., Голубева Л. К.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, с. 939—944.
7. *Schwarberg J. E., Sievers R. E., Moshier R. W.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 1828—1830.
8. *Schwarberg J. E., Moshier R. W., Walsh J. H.* — Talanta, 1964, v. 11, p. 1213—1218.
9. *Cardwell T. J., McDonough P. S.* — Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1974, v. 10, p. 283—285.
10. *Uden P. C., Jenkins C. R.* — Talanta, 1969, v. 16, p. 893—901.
11. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — J. Chromatogr., 1973, v. 77, p. 265—276.
12. *Dilli S., Patsalides E.* — Ibid., 1977, v. 130, p. 251—259.
13. *Мишин В. И., Добычин С. Л.* — Ж. прикл. хим., 1970, т. 43, с. 1584—1587.
14. *Мак-Нейр Г., Бонелли Э.* — Введение в газовую хроматографию. М.: Мир, 1970. 277 с.
15. *Belcher R., Jenkins C. R., Stephen W. I., Uden P. C.* — Talanta, 1970, v. 17, p. 455—460.
16. *Eisentraut K. J., Griest D. J., Sievers R. E.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 2003—2007.
17. *Klark P. J.* — Ph. D. Dis. Univ. of Massachusetts, 1977; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 899.
18. *Соколов Д. Н.* — Успехи химии, 1977, т. 46, с. 740—749.
19. *Uden P. C., Henderson D. E., Kamalizad A.* — J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 591—598.
20. *Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н.* — Ж. аналит. хим., 1975, т. 30, с. 2377—2381.
21. *Aue W. A., Hill H. H.* — J. Chromatogr., 1972, v. 74, p. 319—325.
22. *Hill H. H., Aue W. A.* — J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 541—545.
23. *Zado F. M., Juvet R. S.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 569—573.
24. *Juvet R. S., Durbin R. P.* — Ibid., p. 565—569.

25. *Hill H. H., Aue W. A.* — J. Chromatogr., 1972, v. 74, p. 311—318.
26. *Aue W. A., Hill H. H.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 729—734.
27. *Ross R., Shafik T.* — J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11, p. 46—49.
28. *Kawaguchi H., Sakamoto T., Mizuike A.* — Talanta, 1973, v. 20, p. 321—326.
29. *Dagnall R. M., West T. S., Whitehead P.* — Analyst, 1973, v. 98, p. 647—654.
30. *Serravallo F. A., Risby T. H.* — J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 585—591.
31. *Kawaguchi H., Sakamoto T., Yoshida J., Mizuike A.* — Japan Analyst, 1976, v. 25, p. 53—58.
32. *Sakamoto T., Okada M., Kawaguchi H., Mizuike A.* — Ibid., p. 85—89.
33. *Sakamoto T., Kawaguchi H., Mizuike A.* — J. Chromatogr., 1976, v. 121, p. 383—388.
34. *Kawaguchi H., Sakamoto T., Yoshida Y., Mizuike A.* — Japan Analyst, 1973, v. 22, p. 1434—1440.
35. *Black M. S., Sievers R. E.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 1872—1878.
36. *Barrat R. S.* — Proc. Soc. Anal. Chem., 1973, v. 10, p. 167—170.
37. *Рудневский Н. К., Вяхирев Д. А., Демарин В. Т.* и др. — В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ., № 5. М.: Наука, 1975, с. 5—12.
38. *Chau Y. K., Wong P. T., Goulden P. D.* — In: 5th International Conference on Atomic Spectroscopy (Clayton, 1975). Melbourn, 1975, p. 33—36.
39. *Wolf W. R.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 1717—1721.
40. *Hildenbrand D. C., Pickett E. E.* — Ibid., 1975, v. 47, p. 424—430.
41. *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889—916.
42. *Belcher R., Cranley C. R., Majer J. R.* et al. — Anal. chim. acta, 1972, v. 60, p. 109—115.
43. *Belcher R., Martin R. J., Stephen W. I.* et al. — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1197—1203.
44. *Belcher R., Pravica M., Stephen W. I., Uden P. C.* — Chem. Communs, 1971, N 1, p. 41—42.
45. *Ross W. D., Schribner W. G., Sievers R. E.* — Gas Chromatography 1970. Amsterdam: Elsevier, 1971, p. 369—372.
46. *Wolf W. R., Taylor M. L., Kughes B. M.* et al. — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 616—622.

Глава V

РАЗДЕЛЕНИЕ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

За последние годы в литературе появились работы, посвященные разделению хелатов металлов с применением двух необычных вариантов газовой хроматографии. Оба эти варианта можно определить как газовую хроматографию с модифицированной подвижной фазой. Однако между ними есть существенное различие.

Метод, разработанный Фудзинагой и сотр. [1] и названный ими газовой хроматографией с газом-носителем, содержащим пары

лиганда, позволяет уменьшить разложение и сорбцию β-дикетонатов металлов в колонках путем добавления в газ-носитель небольшого количества паров соответствующего β-дикетона. При этом термодинамические характеристики хроматографической системы практически не изменяются. В газовой хроматографии при высоких давлениях с использованием фреона в сверхкритическом состоянии в качестве подвижной фазы, описанной Караяннисом, Корвиным и сотр. [см. 12—14], наоборот, летучесть многих комплексов металлов резко увеличивается за счет растворения в неподвижной фазе и связанного с этим изменения термодинамических параметров системы. Аппаратурное оформление и потенциальные возможности обоих методов весьма различны, однако оба они представляют интерес как методы, позволяющие расширить возможности газовой хроматографии для разделения комплексов металлов.

Газовая хроматография хелатов металлов с применением газа-носителя, содержащего пары лиганда (ГХПЛ)

Строго говоря, выражение «газ-носитель, содержащий пары лиганда», не совсем правильно, так как в действительности речь идет о добавлении в газ-носитель паров β-дикетона, анион которого является лигандом в хроматографируемых хелатах металлов. Тем не менее мы будем в дальнейшем пользоваться этим термином, поскольку он уже получил распространение в хроматографической литературе. Впервые этот вариант газовой хроматографии описан в 1971 г. [1]. Было показано, что добавление небольшой концентрации паров β-дикетона к газу-носителю во многих случаях заметно улучшает хроматограммы соответствующих хелатов и позволяет хроматографировать даже такие комплексы, которые для обычной газовой хроматографии почти непригодны. Газ-носитель предварительно пропускают через термостатируемый сосуд с чистым жидким β-дикетоном и затем направляют в колонку. Таким путем удалось успешно хроматографировать трифторацетилацетонаты тория(IV) [1, 2], которые в обычных условиях заметно разлагались в колонке и давали пики искаженной формы. При хроматографировании методом ГХПЛ трифторацетилацетонатов железа(III), бериллия(II), алюминия(III), урана(IV) и хрома(III) также были получены хорошие хроматограммы [3].

По мнению авторов [3], улучшение хроматограмм объясняется подавлением диссоциации хелатов в жидкой фазе в присутствии избытка свободного β-дикетона, а также уменьшением адсорбции на твердом носителе вследствие подавления адсорбционных центров в результате сорбции на них молекул свободного β-дикетона. Позднее те же авторы описали разделение методом ГХПЛ трифторацетилацетонатов кобальта(II) и кобальта(III) [4] и разработали экстракционно-хроматографический метод количественного определения тория в виде комплекса $Th(ТФА)_4 \cdot ТБФ$ [5] с ис-

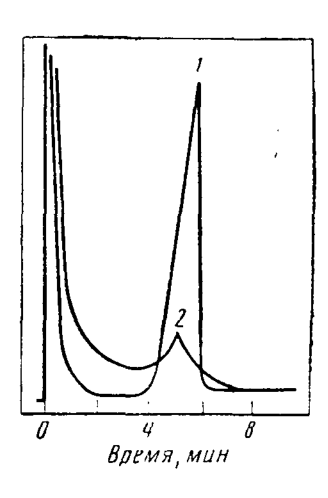


Рис. V.1. Хроматограммы трифторацетилацетоната тория (IV) [3]

1 — колонка из нержавеющей стали (75×0,4 *см*); насадка — 5% силикона DC-550 на твердом носителе газ-хром CLH; температура колонки 180° С, узла ввода пробы 260° С; газ-носитель — гелий, насыщенный парами Н—ТФА при 30° С; *2* — колонка и условия те же, газ-носитель — гелий без добавки Н—ТФА

пользованием катарометра с пределом обнаружения около 0,02 *мг* хелата.

В работе [6] подробно описана аппаратура, применяемая для ГХПЛ, и исследована зависимость концентрации паров Н—ТФА в газе-носителе (гелий) от температуры генератора паров и расхода газа-носителя. Найдено также содержание Н—ТФА в различных жидких фазах в зависимости от концентрации паров Н—ТФА в газовой фазе и показано, что состояние равновесия между газовой и жидкой фазой при 160° С достигается примерно за 30 *мин*. Измерены коэффициенты распределения Н—ТФА между газовой и жидкой фазой для апиезона L, полиэтиленгликоля-20000 и силикона DC-550 при различных температурах и найдено, что в интервале 100—220° С в условиях опыта они изменялись незначительно. Для апиезона L и силикона DC-550 коэффициенты распределения были близкими (~900), а для полиэтиленгликоля-20000 они были больше примерно на один порядок. Фудзинага и сотр. [4] смоделировали процесс ГХПЛ с помощью ЭВМ и получили расчетным путем хроматограммы, весьма близкие к реальным [7]. Эта работа представляет большой интерес, и в главе VI мы рассмотрим ее более подробно.

Подробное исследование поведения трифторацетилацетонатов алюминия(III), бериллия(II), хрома(III), урана(IV) и железа(III) в условиях ГХПЛ на силиконах XE-60, DC-550 и SE-30, апиезоне L и полиэтиленгликоле-6000 показало, что первые три хелата удовлетворительно элюируются из колонок с силиконами и апиезоном L как в присутствии паров Н—ТФА, так и в отсутствие их. Трифторацетилацетонаты железа(III), тория(IV) и урана(IV) при хроматографировании в обычных условиях элюировались из колонки не полностью, при добавлении же в газ-носитель паров Н—ТФА элюирование этих комплексов заметно улучшалось (рис. V.1). Этот эффект был особенно заметен при использовании колонок, содержащих до 10% слабополярных жидких фаз — силиконов SE-30, DC-550 и XE-60. Элюирование почти не улучша-

лось, если вместо паров β-дикетона в газ-носитель добавляли пары циклогексана, бензола или метилэтилкетона.

В условиях ГХПЛ удалось также осуществить полное элюирование из колонки ацетилацетонатов бериллия(II), меди(II), алюминия(III), хрома(III), железа(III) и тория(IV), тогда как при применении в качестве газа-носителя чистого гелия из колонки, по утверждению авторов, количественно элюировались только ацетилацетонаты бериллия и меди. Ацетилацетонаты кобальта(III) и цинка(II) не удалось количественно элюировать даже в условиях ГХПЛ [3].

Недавно появилось сообщение о полном разделении методом ГХПЛ ряда хелатов соседних РЗЭ (трифторацетилацетонатов гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия [8]), что является прекрасным достижением.

Сакамото и сотр. использовали метод ГХПЛ для определения следовых количеств бериллия (до 0,001 *нг*) [9], меди (до 1 *нг*) и алюминия (до 0,5 *нг*) [10] с применением микроволнового плазменного детектора. Проведенные нами опыты показали, что для ГХПЛ может быть использован также пламенно-ионизационный детектор с водородной атмосферой. Однако большинство других высокочувствительных детекторов (ЭЗД, термоионный и др.) в методе ГХПЛ практически непригодны.

Метод ГХПЛ сравнительно прост и позволяет во многих случаях значительно улучшить хроматограммы многих β-дикетонатов металлов. К сожалению, пока не удалось распространить его на другие летучие комплексы металлов, такие, как диэтилдитиокарбаминаты, диалкилдитиофосфаты и диалкилдитиофосфинаты. Тем не менее следует ожидать дальнейшего развития этого перспективного метода.

Газовая хроматография хелатов металлов при высоких давлениях

Клеспер и сотр. [11] нашли, что дихлордифторметан CCl_2F_2 при высоких давлениях (100—200 *кГ/см*^{2}) и сверхкритических температурах (выше 111,5° С) является хорошим растворителем для многих комплексов металлов. При использовании его в указанных условиях в качестве подвижной фазы в газовом хроматографе было найдено, что за счет растворимости в подвижной фазе коэффициенты распределения порфиринов, β-дикетонатов и некоторых других хелатов многих металлов значительно уменьшаются по сравнению с обычными хроматографическими условиями, когда подвижной фазой служит инертный газ при давлениях, незначительно превышающих атмосферное. Это позволяет осуществить хроматографическое разделение ряда комплексов металлов при умеренных (менее 200° С) температурах. Караяннис и сотр. [12] описали газовый хроматограф, позволяющий работать с использованием дихлордифторметана в качестве подвижной фазы при дав-

лениях до 190 *кГ/см*² с применением в качестве детектора спектрофотометра с проточной кварцевой кюветой.

В качестве твердого носителя наилучшие результаты были получены с силанизированным хромосорбом W и гранулированным KCl. Однако опыты показали, что многие жидкие фазы в этих условиях также заметно растворимы в подвижной фазе и быстро уносятся из колонки. Так, непригодными оказались карбовакс-20M, укон 50-НВ-2000, апиезон М, силикон SE-52, харфлекс-370. Удовлетворительные результаты были получены с силиконом XE-60 и эпоксикаучуком эпон-1001.

Авторы изучили поведение комплексов ряда металлов с 8-оксихинолином, салициловым альдегидом, салицилальдимином, салицилальдоксимом, диметилглиоксимом, теноилтрифторацетоном и дитизоном и нашли, что из колонки элюируются без разложения салицилальдоксиматы никеля(II) и меди(II) и с частичным разложением салицилальдоксимат цинка(II). Без разложения элюировались также теноилтрифторацетонаты скандия, иттрия, европия(III), алюминия, циркония(IV), ванадия, железа(III), кобальта(III), никеля, палладия(III), меди, цинка, тория(IV) и уранила. Относительные времена удерживания перечисленных хелатов приведены в табл. V.1.

В более поздних работах Караяннис и Корвин в аналогичных условиях изучили хроматографическое поведение большого числа комплексов металлов с этиопорфирином II [13, 14] и с ацетилацетоном [15]. Авторы хроматографировали комплексы магния,

Таблица V.1. Относительные времена удерживания хелатов металлов при высоких давлениях [12]

Катион	Относительное время удерживания	Катион	Относительное время удерживания
	Салицилальдоксиматы		Теноилтрифторацетонаты
Ni(II)	1,00 (3,75 *мин*)	Zr(IV)	0,98
Cu(II)	1,11	VO(II)	1,29
Zn(II)	1,03	Fe(III)	1,03
		Co(III)	1,16
	Теноилтрифторацетонаты	Ni(II)	1,31
		Pd(II)	1,08
Sc(III)	1,12	Cu(II)	1,00 (5,63 *мин*)
Y(III)	1,15	Zn(II)	0,97
Eu(III)	1,18	Th(IV)	1,04
Al(III)	0,97	UO_2(II)	1,21

Примечание. Условия разделения: колонка из нержавеющей стали размером 67,5 × 0,3 *см*, насадка — 2% смазки Kel-F на силанизированном хромосорбе W AW (80—100 меш). Для салицилальдоксиматов давление 70,3 *кГ/см*², температура 130° C, скорость подвижной фазы 321 *мл/мин* (при атмосфернем давлении); для теноилтрифторацетонатов давление 65,0 *кГ/см*², температура 130° C, скорость подвижной фазы 181 *мл/мин* (при атмосферном давлении).

Таблица V.2. Относительные времена удерживания хелатов металлов с этиопорфирином II [14]

Катион	Относительное время удерживания		Катион	Относительное время удерживания	
	Эпон-1001 *[1]	XE-60 *[2]		Эпон-1001 *[1]	XE-60 *[2]
Mg(II)	0,90	1,05	Pd(II)	2,90	2,19
TiO(II)	2,26	1,16	Pt(II)	2,31	1,68
VO(II)	2,39	2,36	Cu(II)	1,00 (29,25 *мин*)	1,00 (18,56 *мин*)
Mn(II)	2,13	1,08			
Mn(III)	Нерастворим в подвижной фазе		Ag(II)	1,19	1,12
			Zn(II)	2,07	1,03
Fe(III)	Не элюируется	1,07	Al(III)	Не элюируется	
			Sn(II)	Нерастворим в подвижной фазе	
Co(II)	1,08	0,86			
Co(III)	1,41	1,06	Этиопорфирин II	0,95	1,15
Ni(II)	1,27	1,14			

*[1] Колонка размером 160 × 0,3 *см*, насадка — 10% эпона-1001 на хромосорбе W (60—80 меш), давление 105,5 *кГ/см²*, температура 145° С, скорость подвижной фазы (CCl_2F_2) при атмосферном давлении 162 *мл/мин*.

*[2] Колонка размером 115 × 0,3 *см*, насадка — 10% силикона XE-60 на хромосорбе W AW, силанизированном гексаметилдисилазаном (80—100 меш), давление 94,9 *кГ/см²*, температура 145° С, скорость подвижной фазы (CCl_2F_2) при атмосферном давлении 136 *мл/мин*.

титанила, ванадила, марганца(II), марганца(III), железа(III), кобальта(II), кобальта(III), никеля, палладия(II), платины(II), меди, серебра(II) и цинка с этиопорфирином II

Этиопорфирин II

Относительные времена удерживания изученных соединений приведены в табл. V. 2.

Авторам [13, 14] удалось добиться хорошего разделения комплексов меди и никеля, магния и титанила, меди и цинка, никеля и марганца(II), серебра(II), платины и палладия, цинка и ванадила, железа и платины. Калибровочные кривые, построенные для комплексов цинка(II) и серебра(II), линейны в интервале 2—8 *мкг*. Предел обнаружения не определялся. Те же авторы исследовали хроматографическое поведение ацетилацетонатов ряда металлов

при 115° С и давлениях подвижной фазы (дихлордифторметана) порядка 56—70 *кГ/см*² [15].

Почти все изученные комплексы воспроизводимо элюировались из колонок с 5% эпона-1009 на силанизированном хромосорбе Р и с 10% эпона-1001 на хромосорбе W (табл. V.3).

Таблица V.3. **Относительные времена удерживания ацетилацетонатов металлов** [15]

Катион	Относительное время удерживания		Катион	Относительное время удерживания	
	Эпон-1001 *¹	Эпон-1009 *²		Эпон-1001	Эпон-1009
Li(I)	1,28	1,31	VO(II)	1,10	1,09
Na(I)	1,17	1,17	Cr(III)	1,28	1,22
K(I)	1,19	1,17	MoO_2(II)	1,17	1,19
Be(II)	1,00	1,00	Mn(II)	1,32	1,23
	(19,95 *мин*)	(8,55 *мин*)			
Mg(II)	1,24	1,19	Mn(III)	1,18	1,17
Ca(II)	См. *³	1,22	Fe(III)	1,11	1,13
Sr(II)	»	1,24	Ru(III)	1,43	1,25
Ba(II)	»	1,24	Co(II)	1,14	1,15
Al(III)	1,14	1,12	Co(III)	1,48	1,32
Ga(III)	1,17	1,17	Rh(III)	1,50	1,34
In(III)	1,39	1,25	Ir(III)	1,42	1,25
Tl(I)	1,20	1,18	Ni(II)	1,12	1,13
Sc(III)	1,10	1,08	Pd(II)	1,83	1,59
Y(III)	1,13	1,11	Pt(II)	2,32	1,88
La(III)	1,18	1,15	Cu(II)	1,12	1,13
Ce(III)	1,18	1,14	Zn(II)	1,23	1,20
Pr(III)	1,18	1,15	Cd(II)	1,39	1,25
Nd(III)	1,17	1,14	Pb(II)	1,35	1,24
Tb(III)	1,17	—	Th(IV)	1,17	1,17
TiO(II)	1,13	—	U(IV)	1,39	1,28
$TiCl_2$(II)	1,27	1,22	UO_2(II)	1,27	1,22
Zr(IV)	1,19	1,18			

*¹ Колонка титановая, размером 115 × 0,3 см, насадка — 10% эпона-1001 на хромосорбе W (60—80 меш), давление 66,8 *кГ/см*², температура 115° С, скорость подвижной фазы (CCl_2F_2) при атмосферном давлении 80 *мл/мин*.

*² Колонка титановая, размером 115 × 0,3 *см*, насадка — 5% эпона-1009 на хромосорбе P AW, обработанном гексаметилдисилазаном (80—100 *меш*), давление 77,3 *кГ/см*², температура 115° С, скорость подвижной фазы (CCl_2F_2) при атмосферном давлении 163 *мл/мин*.

*³ Очень широкий пик без ясно выраженного максимума.

Признаки разложения в колонках проявляли только хелаты щелочных и щелочноземельных металлов, индия, $TiCl_2$ и уранила. Пики хелатов скандия, ванадила, хрома, рутения, кобальта(III), родия, иридия, палладия и платины были почти правильной гауссовой формы, пики остальных комплексов — в большей или меньшей степени асимметричными или очень широкими. Разделение даже наилучших по характеристикам хелатов нельзя признать особенно хорошим. На колонке с эпоном-1009 практически можно было разделить только хелаты палладия и платины,

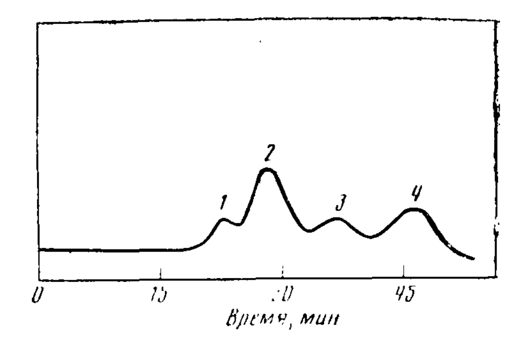


Рис. V.2. Разделение ацетилацетонатов металлов на эпоне-1001 методом газовой хроматографии при высоком давлении [15]

1 — Sc(III); *2* — Ir(III); *3* — Pd(II); *4* — Pt(II). Условия разделения см. в табл. 5.3

а также отделить их от других хелатов (рис. V. 2). По хроматографическому поведению исследованных ацетилацетонатов на колонке с эпоном-1001 авторы [15] подразделили их на шесть групп:

Группа	Ацетилацетонаты
I	Na(I), K(I), Be(II), Al(III), Ga(III), Sc(III), Y(III), Ln(III), TiO(II), $TiCl_2$(II), Zr(IV), VO(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II)
II	Ru(III), Co(III), Rh(III), Ir(III)
III	Pd(II)
IV	Pt(II)
V	Li(I), In(III), Tl(I), Cr(III), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Th(IV), U(IV), UO_2(II)
VI	Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), MoO_2(II)

В пределах групп I—IV хелаты элементов, входящие в разные группы, можно отделить друг от друга. Хелаты, входящие в группу V, не отделяются от хелатов I и II групп, но отделяются от палладия(II) и платины(II). В VI группу включены ацетилацетонаты, частично разлагающиеся в процессе хроматографического разделения.

Авторы работы [15] предполагают, что при использовании в качестве подвижной фазы других летучих растворителей, например монохлордифторметана $CHClF_2$ или фтороформа CF_3H, удастся осуществить хроматографическое разделение ацетилацетонатов металлов при более низких температурах и полностью устранить термическое разложение. Калибровочные кривые, построенные для ряда ацетилацетонатов, линейны в интервале 30—90 *мкг*. Пределы обнаружения в работе не указаны, однако они, по-видимому, не меньше 0,5—1 *мкг*.

Описанная модификация газовой хроматографии летучих комплексов металлов весьма любопытна, однако ввиду сравнительной сложности аппаратуры трудно ожидать, что она вскоре найдет широкое практическое применение. Кроме того, крайне желательно повысить селективность и эффективность колонок и чувствительность детектора.

ЛИТЕРАТУРА

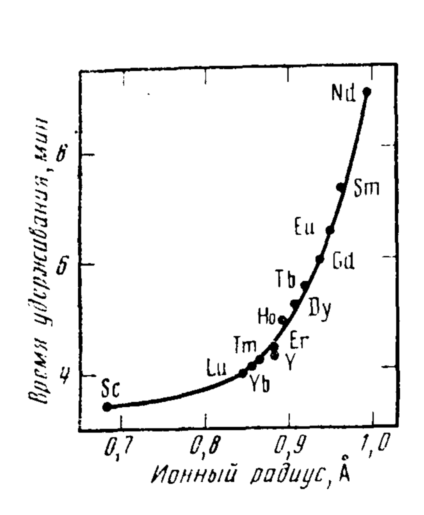
1. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Talanta, 1971, v. 18, p. 429—432.
2. *Kuwamoto T.* — Japan Analyst, 1972, v. 21, p. 445—457.
3. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 71, p. 141—150.
4. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S., Sugiura K.* — Mem. Fac. Sci. Kyoto Univ., Ser. Phys., Astrophys., Geophys. and Chem., 1974, v. 34, p. 309—319.
5. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Ibid., p. 301—307.
6. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* et al. — Ibid., p. 321—326.
7. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S., Yamada T.* — Ibid., p. 327—340.
8. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Kimoto T.* — Talanta, 1976, v. 23, p. 753—760.
9. *Sakamoto T., Okada M., Kawaguchi H., Mizuike A.* — Japan Analyst, 1976, v. 25, p. 85—92.
10. *Sakamoto T., Kawaguchi H., Mizuike A.* — J. Chromatogr., 1976, v. 121, p. 383—387.
11. *Klesper E., Corwin A. A., Turner D. A.* — J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 700—709.
12. *Karayannis N. M., Corwin A. H., Baker E. W.* et al. — Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 1736—1739.
13. *Karayannis N. M., Corwin A. H.* — Anal. Biochem., 1968, v. 26, p. 34—50.
14. *Karayannis N. M., Corwin A. H.* — J. Chromatogr., 1970, v. 47, p. 247—253.
15. *Karayannis N. M., Corwin A. H.* — J. Chromatogr. Sci., 1970, v. 8, p. 251—254.

Глава VI

ПОВЕДЕНИЕ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ

Структура комплекса и его хроматографическое удерживание

Хелаты разных металлов с одним и тем же лигандом. Удерживание изоструктурных β-дикетонатов разных металлов с одним и тем же лигандом обычно возрастает с увеличением радиуса иона металла. Это особенно наглядно видно на примере октаэдрических β-дикетонатов редкоземельных элементов [1—5] (рис. VI.1). Такая же зависимость наблюдается и для β-дикетонатов многих других металлов (например, в ряду алюминий—галлий—индий—таллий [6, 7]). Однако характеристики удерживания аналогичных по структуре хелатов разных металлов в большой мере зависят также от лиганда и используемой жидкой фазы. Так, Юден и Дженкинс [8] нашли, что из исследованных ими β-дикетонатов железа(III) и хрома(III) (комплексы октаэдрической структуры) легче всего разделяются пивалоилтрифторацетонаты при применении в качестве жидкой фазы апиезона L. На малополярных полисилокса-



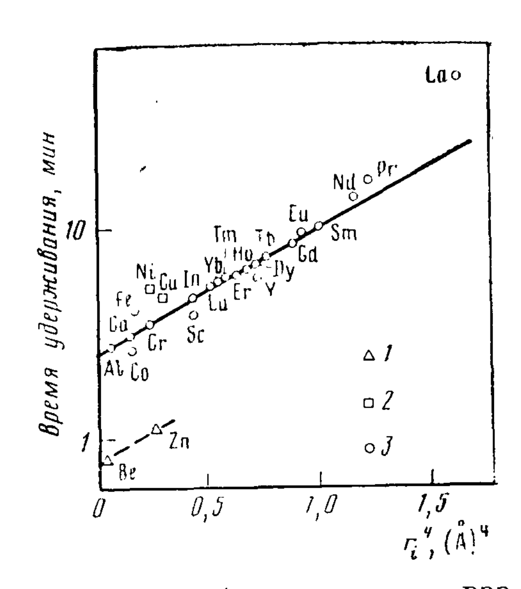


Рис. VI.1. Зависимость времени удерживания изобутирилметанатов РЗЭ, скандия и иттрия от радиуса иона металла [5]

Колонка из нержавеющей стали (75×0,3 *см*); насадка — 5% высоковакуумной смазки фирмы «Дау Корнинг» на хромосорбе W AW DMCS (60/80 меш); температура колонки программировалась от 210 до 250° С (4 *град/мин*), температура узла ввода пробы 360° С, детектора (катарометра) 310° С; скорость газа-носителя (гелий) 46 *мл/мин*

Рис. VI.2. Зависимость времени удерживания дипивалоилметанатов различной структуры от радиуса иона металла [13]

1 — тетраэдрические хелаты; *2* — плоско-квадратные хелаты; *3* — октаэдрические хелаты

новых жидких фазах разделить β-дикетонаты железа и хрома обычно не удается. Хелаты меди(II) и никеля(II) с бидентатными β-кетоаминами почти на всех жидких фазах разделяются значительно легче, чем комплексы с тетрадентатными β-кетоаминами [9].

При небольшом различии ионных радиусов разделяемых металлов иногда можно путем подбора жидкой фазы изменить порядок выхода хелатов из колонки. Так, при хроматографировании тетрадентатных β-кетоаминатов никеля(II) (ионный радиус 0,69 Å) и меди(II) (ионный радиус 0,72 Å), Ni(пнТФА$_2$) и Cu(пнТФА$_2$) на колонке с полиметилтрифторпропилсилоксаном QF-1 пик хелата никеля выходит раньше пика хелата меди. Однако на колонке с апиезоном L эти хелаты выходят одновременно [10], а на колонке с поликарборансилоксаном дексилом-300 β-кетоаминат меди Cu(энAA$_2$) выходит раньше соответствующего β-кетоамината никеля [11] [1]. При разделении диэтилдитиокарбаминатов металлов на колонке с полиметилсилоксаном SE-30 пик хелата меди(II) также выходит раньше пика хелата никеля(II) [12].

Если сравнивать в идентичных условиях удерживание комплексов металлов с разной структурой, то наблюдаются следующие

[1] Возможно, что хелаты никеля и меди с пнТФА$_2$ и энAA$_2$ не вполне изоструктурны.

закономерности. Для тетраэдрических дипивалоилметанатов металлов с координационным числом 4 (хелаты бериллия, цинка) на апиезоне L характерно значительно меньшее удерживание, чем для комплексов металлов с близкими ионными радиусами, но со структурой плоского квадрата (хелаты кобальта, никеля), и хелатов металлов с координационным числом 6, обладающих октаэдрической структурой (рис. VI.2) [13, 14]. Это согласуется с данными Тавларидиса и Нееба [12], согласно которым при разделении диэтилдитиокарбаминатов цинка, кадмия, меди, никеля и свинца на полиметилфенилсилоксане OV-25 хелат кадмия(II) (ионный радиус 0,97 Å), имеющий, по-видимому, тетраэдрическую структуру, выходит раньше хелата никеля (ионный радиус 0,69 Å), имеющего структуру плоского квадрата.

Ахмад и Азиз [15] хроматографировали диэтилдитиокарбаминаты ряда металлов на колонке с неполярным полиметилсилоксаном SE-30 и нашли, что раньше хелата никеля(II) из колонки выходит не только хелат кадмия, но даже хелат ртути(II) (ионный радиус 1,10 Å). Этот факт также можно объяснить разной селективностью жидкой фазы к хелатам различной структуры.

Напротив, при разделении гексафторацетилацетонатов бериллия (ионный радиус 0,35 Å, тетраэдрический комплекс) и алюминия (ионный радиус 0,51 Å, октаэдрический комплекс) на фторолубе HG-1200 (продукт полимеризации трифторхлорэтилена) хелат алюминия удерживался меньше, чем хелат бериллия [16], что противоречит данным работ [13, 14]. При хроматографировании β-дикетонатов меди(II) (плоский квадрат) и железа(III) (октаэдр) на полиметилсилоксане SE-30 время удерживания обоих комплексов почти одинаково, а на неполярной углеводородной смазке (апиезоне L) или парафине удерживание хелата меди значительно больше. При хроматографировании комплексов $VO(ФОД)_2$ (квадратная пирамида) и $V(ФОД)_3$ (октаэдр) на колонке с полиметилсилоксаном SE-30 хелат ванадила выходит раньше хелата ванадия(III), однако на колонке с полиметилфенилсилоксаном OV-17 пики этих хелатов меняются местами [17]. Все эти факты можно объяснить только специфическим взаимодействием молекул хелатов металлов с жидкой фазой, однако природа этого взаимодействия во многих случаях недостаточно ясна.

Хелаты одного металла с разными лигандами. β-Дикетонаты большинства металлов кинетически лабильны, т. е. способны к быстрому обмену лигандов в жидкой или газовой фазе. Вследствие этого при попытке хроматографически разделить, например, ацетилацетонат и гексафторацетилацетонат алюминия в системе образуются также хелаты с разными лигандами, которые при контакте между собой способны к новому обмену. Разделение такой системы описано Лником и Сиверсом [18]. На колонке с силиконовой смазкой при программировании температуры удалось разделить все четыре возможных комплекса: $Al(ГФА)_3$, $Al(ГФА)_2(АА)$, $Al(ГФА)(АА)_2$ и $Al(АА)_3$.

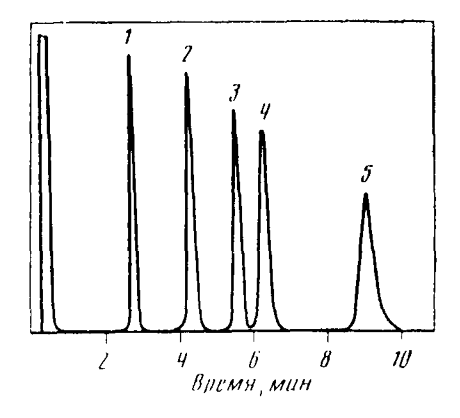


Рис. VI.3. Газохроматографическое разделение хелатов никеля с тетрадентатными β-кетоаминами [10]

Колонка из нержавеющей стали (180×0,4 *см*); насадка — 5% апиезона L на универсале B (60—85 меш); температура колонки 250° С, узла ввода пробы и пламенно-ионизационного детектора 260° С; скорость газа-носителя (азот) 75 *мл/мин*

1 — Ni(пнТФА$_2$); *2* — Ni(энТФА$_2$); *3* — Ni(энААТФА)$_2$; *4* — Ni(пнАА$_2$); *5* — Ni(энАА$_2$)

Описано разделение ряда комплексов никеля с фторированными и нефторированными β-кетоаминами [10] на колонке с апиезоном L. В этом случае фторированные хелаты выходят из колонки раньше нефторированных, несмотря на их меньшую летучесть. Авторы объясняют это более слабым взаимодействием более полярных фторированных комплексов с неполярной углеводородной жидкой фазой.

Интересно отметить, что хелаты никеля, в которых две β-кетоаминные группы соединены пропильным мостиком —$(CH_2)_3$— (Ni(пнТФА$_2$) и Ni(пнАА$_2$)), выходят из колонки раньше соответствующих хелатов с этильными мостиками —$(CH_2)_2$— (Ni(энТФА$_2$) и Ni(энАА$_2$)) (рис. VI.3). По-видимому, это объясняется неизоструктурностью молекул этих хелатов. Аналогичные результаты получены при разделении ряда тетрадентатных β-кетоаминатов палладия.

Описано разделение диэтил-, ди-*н*-пропил- и ди-*н*-бутилдитиофосфинатов цинка(II) на колонке с силиконом OV-225 при 220° С [19] и диэтил-, ди-*н*-пропил- и ди-*н*-бутилдитиокарбаминатов никеля(II) на колонке с силиконом SE-30 при 270° С [20]. Время удерживания хелатов в обоих случаях возрастало с увеличением массы углеводородных заместителей. Промежуточные соединения в системе не образовывались, что указывает на кинетическую стабильность исследованных комплексов.

Стереоизомеры. Кинетически стабильные β-дикетонаты (хелаты хрома(III), кобальта(III), родия(III)) с разными лигандами не способны к быстрому обмену лигандами, и их можно разделять без всяких осложнений. Однако если лиганды несимметричны (например, Н—ТФА, Н—ФОД), то комплексы, образованные ими, обычно существуют в нескольких изомерных формах. В частности, для октаэдрических комплексов возможно существование *цис*- и *транс*-изомера (рис. VI.4). Кинетически лабильные комплексы в растворе (и, по-видимому, в газовой фазе) подвержены быстрой изомеризации [21], поэтому, например, хроматограмма любого β-дикетоната алюминия(III) или ванадия(III) всегда состоит из одного пика. Кинетически же стабильные комплексы не изомери-

зуются в процессе хроматографического опыта, вследствие чего, например, хроматограммы хелатов хрома(III), кобальта(III) и родия(III) с несимметричными β-дикетонами нередко содержат два пика. *цис*-Изомер более полярен, чем *транс*-изомер (например, дипольные моменты *цис*- и *транс*-изомеров Са(ТФА)$_3$ равны соответственно 6,48 и 3,80 *D* [22]), и обычно выходит из колонки последним [17, 23, 24].

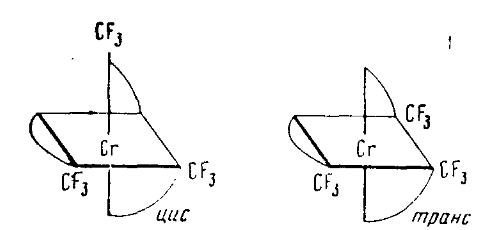


Рис. VI.4. Геометрические изомеры Cr(ТФА)$_3$

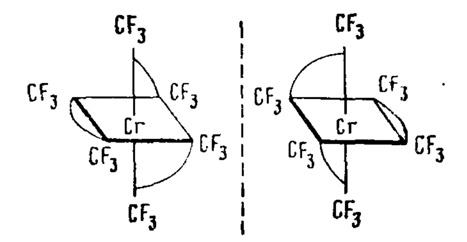


Рис. VI.5. Оптические изомеры Cr(ГФА)$_3$

Разделение геометрических изомеров хелатов металлов подробно рассмотрено в книге Мошьера и Сиверса [25]. В работе [26] описана попытка разделения оптических (*d*- и *l*-) изомеров гексафторацетилацетоната хрома(III) (рис. VI. 5) на колонке с порошком *d*-кварца.

В более поздней литературе разделению изомерных хелатов металлов уделяется мало внимания. Можно упомянуть лишь статью Фонтена и сотр. [27], посвященную изучению процесса изомеризации трифторацетилацетонатов хрома(III), и диссертационные работы Гендерсона [28] и Кларка [29] по разделению комплексов металлов с тетрадентатными β-кетоаминами H$_2$(бнТФА$_2$) и H$_2$(бнААТФА).

Исследование термодинамики растворения хелатов металлов в жидких фазах

В этом направлении опубликовано всего несколько работ. Дербин [30] определил теплоту растворения гексафторацетилацетонатов алюминия(III), хрома(III) и родия(III) в нескольких жидких фазах. Гере и Мошьер [31] исследовали хроматографическое поведение дипивалоилметаната иттербия(III) на апиезоне L и силиконе QF-1, построили графики зависимости коэффициента распределения, коэффициента активности и парциальной молярной избыточной свободной энергии смешения от температуры и нашли зависимость парциальной молярной избыточной энтальпии смешения от парциальной молярной избыточной энтропии смешения. С целью сравнения аналогичные данные были получены для антрацена. Однако вследствие малого числа исследованных соединений и жидких фаз на основании полученных данных трудно сделать какие-либо общие выводы. Наибольший интерес, пожалуй, представляет сделанный авторами работы вывод, что природа сил

взаимодействия с апиезоном L для хелата иттербия и антрацена одинакова, а с силиконом QF-1 — различна.

Более обширное исследование термодинамических параметров растворения хелатов металлов в жидких фазах выполнено Вольфом и сотр. [32]. Авторы нашли зависимость давления паров от температуры для хелатов ряда металлов с ГФА и ФОД и исследовали зависимость объема удерживания от температуры для комплексов алюминия и хрома с ГФА, ТФА и ФОД, родия(III) с ГФА, железа(III), меди(II) и палладия(II) с ФОД на трех жидких фазах — сквалане, апиезоне L и силиконе QF-1. На основании полученных данных были вычислены такие параметры, как теплота растворения, избыточная теплота смешения, параметры растворимости и коэффициенты активности. Согласно выводам авторов, взаимодействие октаэдрических *трис*-хелатов с жидкими фазами определяется в основном силами Ван-дер-Ваальса, тогда как для плоско-квадратных хелатов наблюдается заметное специфическое взаимодействие, которое предположительно объясняется сольватацией по вакантным координационным местам молекул хелатов или направленной ориентацией плоских молекул на поверхности жидкой фазы.

В работе Михайленко и сотр. [32а] определены относительные мольные теплоты и энтропии растворения ацетилацетонатов бериллия и хрома и пропионилацетоната хрома в полиизобутилене-2000, найдена энтропийная избирательность этой жидкой фазы и определена кривизна изотермы адсорбции.

Вклад жидкой фазы и твердого носителя в удерживание хелатов металлов

Вининг и Хубер [33] исследовали хроматографическое поведение трифторацетилацетонатов хрома(III) и рутения(III) на колонках с силанизированным хромосорбом W, содержащим различные количества жидких фаз (сквалана и апиезона L), а также поведение хелата хрома на колонке с одним хромосорбом W на разных стадиях силанизации. Было найдено, что на несиланизированном хромосорбе W хелат хрома полностью разлагается при 120° С (пик хелата хрома на хроматограмме не появлялся). После ввода в колонку (содержавшую 3,4 *г* хромосорба W) 30 *мкл* диметилдихлорсилана (ДМДХС) $Cr(ТФА)_3$ хроматографировался в виде широкого пика с большим временем удерживания. При дальнейшей обработке колонки ДМДХС пик $Cr(ТФА)_3$ постепенно сужался, а время его удерживания уменьшалось. После ввода в колонку 500 *мкл* ДМДХС хроматограмма $Cr(ТФА)_3$ стабилизировалась и больше не изменялась. Тем не менее пик $Cr(ТФА)_3$ хорошо отделялся от пика растворителя (CCl_4), что указывает на значительную адсорбцию хелата на поверхности даже силанизированного твердого носителя.

Авторы [33] определили также удерживание хелатов хрома и рутения на колонках с чистым силанизированным хромосорбом W и на колонках с 5, 10 и 20% сквалана и 5, 15 и 21,5% апиезона L

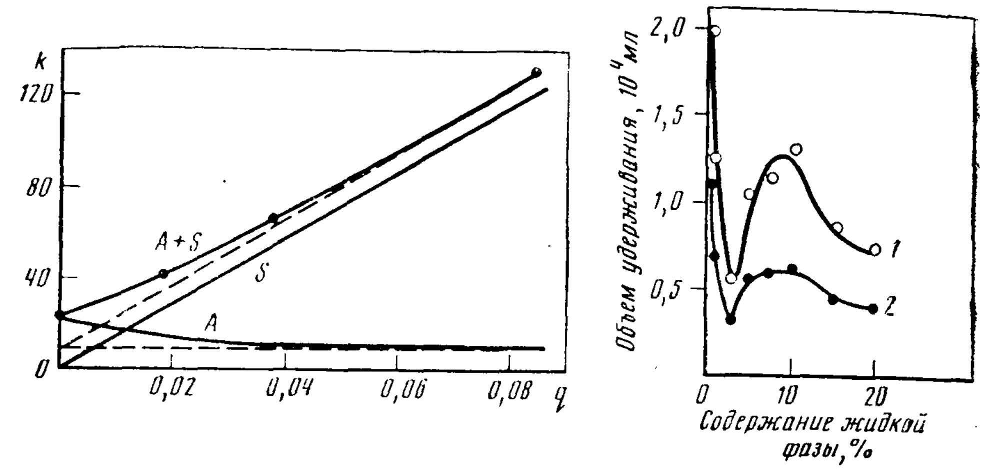


Рис. VI.6. Зависимость коэффициента распределения (k) от объемного отношения фаз (q) для трифторацетилацетоната хрома [33]

Колонка стеклянная (100 × 0,3 *см*); жидкая фаза — сквалан; твердый носитель — хромосорб W (80/100 меш), силанизированный 500 *мкл* диметилдихлорсилана; A — вклад адсорбции на твердом носителе; S — вклад растворения в жидкой фазе; $A+S$ — суммарный эффект

Рис. VI.7. Зависимость объема удерживания трифторацетилацетоната алюминия от содержания жидкой фазы (дидецилфталата) на твердом носителе (хромосорбе AW DMCS) [35]

Колонка пирексовая (100 × 0,4 *см*); температура, °С: *1* — 100; *2* — 110

на силанизированном хромосорбе W и построили графики зависимости отношения коэффициента распределения $k=t_g/t_0$ от объемного отношения фаз $q=V_{ж.ф}/V_{г.ф}$, где t_g — исправленное время удерживания хелата; t_0 — время удерживания неудерживаемого компонента; $V_{ж.ф}$ и $V_{г.ф}$ — соответственно объемы жидкой и газовой фаз в колонке (рис. VI.6). Из рисунка видно, что адсорбция на твердом носителе вносит заметный вклад в удерживание хелата хрома при хроматографировании его на колонках со скваланом. Аналогичные результаты были получены также для $Cr(ТФА)_3$ на апиезоне L и для $Ru(ТФА)_3$ на сквалане и апиезоне L.

Аналогичный прием был использован Барджетом и Фрицем [34] при исследовании вклада адсорбции в удерживание комплекса тербия $Tb(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$ на колонках с силиконами QF-1, SE-30 и карборанметилсилоксаном дексил-300 на хромосорбе W-HP, силанизированных стеклянных шариках и хромосорбе P. Авторы нашли, что в колонках с неполярными жидкими фазами SE-30 и дексил-300 удерживание хелата определяется преимущественно двумя факторами — растворением в жидкой фазе и адсорбцией на поверхности твердого носителя. На колонке с более полярной жидкой фазой QF-1 (полиметилтрифторпропилсилоксан) заметную роль играет также третий фактор — адсорбция хелата на поверхности жидкой фазы.

Фонтен и сотр. [35] исследовали зависимость удерживания комплексов алюминия(III) и хрома(III) с ТФА и ГФА от содер-

жания жидкой фазы на твердом носителе и нашли, что она носит весьма сложный характер (рис. VI.7). Авторы объясняют этот факт тем, что ввиду малой растворимости хелатов в исследованных жидких фазах большой вклад в удерживание вносит адсорбция хелатов на поверхности жидкой фазы. Адсорбционные же характеристики этой поверхности сильно зависят от толщины пленки жидкой фазы и изменяются сложным образом в зависимости от содержания жидкой фазы на твердом носителе.

Михайленко и сотр. [32а] изучили ту же зависимость для ацетилацетоната и пропионилацетоната хрома и нашли, что она имеет простой линейный характер.

Аномальное поведение малых количеств хелатов металлов в хроматографических колонках

Наибольшие трудности при газовой хроматографии хелатов металлов связаны с аномальным поведением многих из них в хроматографической колонке. Эти эффекты мало заметны при хроматографировании микрограммовых количеств хелатов, но резко усиливаются при переходе к малым (нано- и пикограммовым) количествам. На ранних стадиях развития газовой хроматографии хелатов металлов, примерно до конца 1960-х годов, исследователи предпочитали не акцентировать внимание на этих фактах. В работах этого периода гораздо больше говорится об успехах, достигнутых в газовой хроматографии β-дикетонатов алюминия, бериллия и хрома(III), чем о неудачах при попытках хроматографировать малые количества хелатов железа, РЗЭ, марганца, ванадия, меди и других металлов. Однако теперь, когда газовая хроматография хелатов металлов завоевала права гражданства как самостоятельная область аналитической химии, аномальное поведение хелатов металлов в колонках стало привлекать к себе все более пристальное внимание.

Аномальные эффекты, о которых идет речь, не являются типичными исключительно для хелатов металлов. Некоторые аналогичные эффекты наблюдаются при газовой хроматографии свободных жирных кислот, гидразинов, хлорированных пестицидов, летучих производных аминокислот, ряда металлоорганических соединений и других химически активных или лабильных соединений [36]. Однако в настоящее время трудно сказать, в каких случаях причины внешне одинаковых эффектов для хелатов металлов и для соединений других типов одинаковы и в каких — различны.

Насыщение колонки. Наиболее известным аномальным эффектом является насыщение, или кондиционирование, колонки. Насыщение выражается в том, что при вводе в только что приготовленную колонку первых проб раствора хелата металла пик хелата вначале вообще не появляется на хроматограмме. После ввода нескольких проб появляется маленький пик, затем он увеличивается, и лишь после ввода 5—20 или больше проб (это число зависит от природы хелата, колонки, концентрации раствора, темпера-

туры разделения и проч.) хроматограмма стабилизируется, т. е. начинает выходить воспроизводимый пик (рис. VI.8). Распространено мнение, что это явление объясняется необратимой сорбцией первых порций хелата на активных центрах твердого носителя, после насыщения которых сорбция прекращается. Эта точка зрения подтверждается рядом фактов.

Так, авторы работы [8] нашли, что количество хелата железа(III), необходимое для насыщения колонки, уменьшалось при силанизировании насадки in situ, а при использовании в качестве твердого носителя тефлона насыщение вообще не наблюдалось, и на новой колонке сразу выходила воспроизводимая хроматограмма. Важная роль твердого носителя в насыщении колонки подтверждена и другими авторами [37, 38]. Однако, кроме того, имеются данные, показывающие, что, помимо твердого носителя, большую роль играет также и жидкая фаза. Так, при использовании в качестве жидких фаз карбовакса 20М и диэтиленгликольадипината Юден и Дженкинс [8] наблюдали сильную сорбцию в колонках фторированных β-дикетонатов хрома и алюминия, а хелат железа вообще не элюировался.

Барджет и Фриц [34] нашли, что при использовании силиконов QF-1 и SE-30 количество разнолигандного комплекса тербия $Tb(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$, необходимое для насыщения колонки, увеличивается с увеличением содержания жидкой фазы в колонке, что, по-видимому, указывает на сорбцию хелата самой жидкой фазой (рис. VI.9). Для проверки существования этого эффекта в работе [37] были приготовлены колонки, содержащие секции равной длины с насадкой, пропитанной 1, 5, 10 и 20% жидкой фазы. Колонки насыщали трифторацетилацетонатом меди(II), меченным радиоизотопом ^{64}Cu, и по окончании насыщения снимали график изменения радиоактивности насадки по длине колонки (рис. VI.10). Из рисунка видно, что в колонке с полиэфиром 5Ф4Э наблюдалось резкое увеличение радиоактивности на участке, содержащем 20% жидкой фазы, что указывает на большую сорбцию хелата меди на этой насадке. Для колонки с менее полярным силиконом SE-54 этот эффект был выражен слабее.

Проведенное в той же работе изучение распределения меченого трифторацетилацетоната меди(II) в процессе насыщения колонок с 5% силикона SE-54 на хроматоне N AW и на полихроме-1 показало, что при вводе проб, содержащих 25 *мкг* хелата, первая проба сорбируется в основном в головной части колонки. При последующих вводах выравнивание концентрации сорбированного соединения по длине колонки не происходит (рис. VI. 11). После введения в колонку с 5% SE-54 на хроматоне N AW (а также на хроматоне N AW DMCS) более 400 *мкг* хелата при 140° С наблюдалась стабилизация пиков по форме и величине на выходе из колонки, однако сорбция хелата в колонке при последующих вводах продолжалась еще некоторое время (табл. VI.1).

Интересно отметить значительную сорбцию трифторацетилацетоната меди тампонами из стеклянной ваты, достигавшую 25—

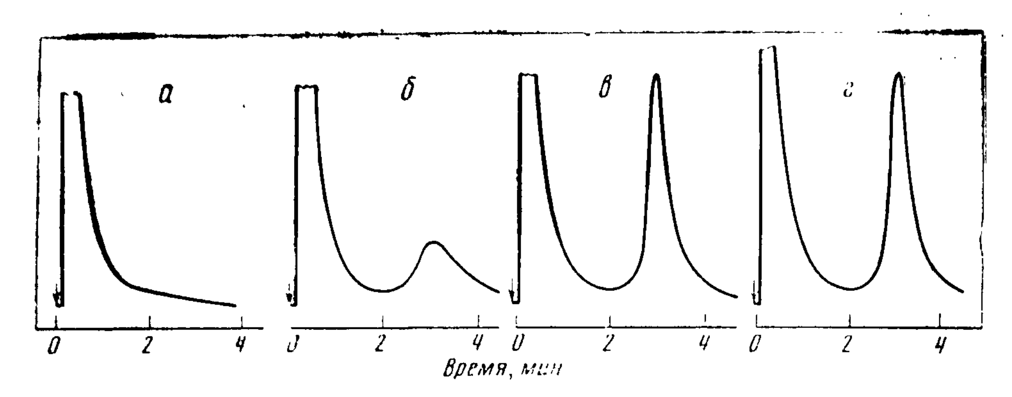


Рис. VI.8. Насыщение новой колонки трифторацетилацетонатом алюминия

Колонка стеклянная (70 × 0,4 *см*); насадка — 5% силикона SE-54 на хроматоне N; температура колонки 120° С; газ-носитель — азот; детектор — пламенно-ионизационный; проба — 1 *мкл* 0,5%-ного раствора $Al(ТФА)_3$ в бензоле

Пробы: *а* — первая; *б* — пятая; *в* — десятая; *г* — двадцатая

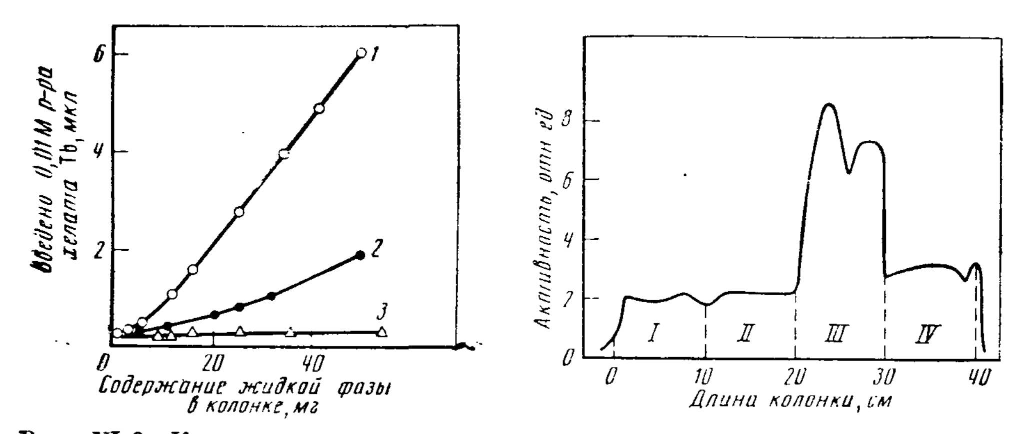


Рис. VI.9. Количество хелата тербия $Tb(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$, необходимое для насыщения колонок с различным содержанием жидких фаз [34]

1 — QF-1; *2* — SE-30; *3* — дексил-300

Рис. VI.10. Сорбция трифторацетилацетоната меди(II), меченного радиоизотопом ^{64}Cu, на колонке, состоящей из секций с различным содержанием жидкой фазы 5Ф4Э [37]

Содержание жидкой фазы, %: *I* — 10; *II* — 1; *III* — 20; *IV* — 5

30% от количества хелата, сорбированного в колонке. Замена стеклянной ваты на фторопластовое волокно позволила снизить сорбцию хелата на тампонах до 10—12%, однако полностью устранить ее не удалось. Пики на кривых распределения ^{64}Cu (см. рис. VI.11) соответствуют сорбции хелата тампонами из фторопластового волокна, расположенными в начале и в конце колонки.

Из изложенного выше создается впечатление, что насыщение колонки действительно объясняется необратимой сорбцией молекул хелата на активных центрах твердого носителя или неравновесным взаимодействием с жидкой фазой. Однако известно, что во многих случаях насыщенная хелатом колонка, не использовав-

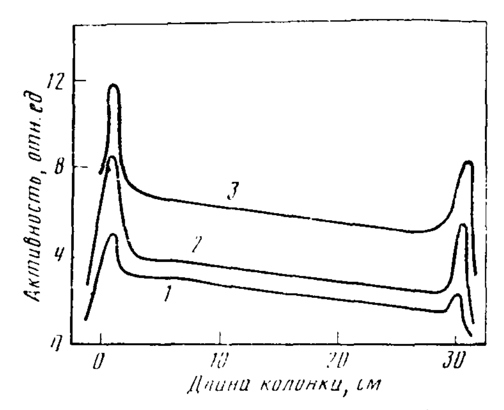


Рис. VI.11. Распределение сорбированного трифторацетилацетоната меди(II) при насыщении колонки [37]

Колонка стеклянная (30×0,4 *см*); насадка — 5% силикона SE-54 на хроматоне NAW (0,1—0,125 *мм*); температура колонки 120° С

Введено $Cu(ТФА)_2$, *мкг*: *1* — 25; *2* — 50; *3* — 250

Таблица VI.1. Сорбция трифторацетилацетоната меди(II) [37]

Введено $Cu(ТФА)_2$, *мкг*	Сорбировалось $Cu(ТФА)_2$, % от введенной пробы
25	100
50	34
125	20
250	7,8
500	6,1
1000	3,5

Примечание. Колонка размером 30 × 0,4 *см* с 5% SE-54 на хроматоне N AW, температура 140° С.

шаяся некоторое время, снова в той или иной степени требует насыщения. Этот факт нельзя объяснить на основании упомянутой выше гипотезы. Проведенные в работе [37] исследования показали, что если колонку с 5% силикона SE-54, насыщенную трифторацетилацетонатом меди при 140° С, нагревать до 160° С, не прерывая тока газа-носителя, то содержание сорбированной меди в насадке заметно уменьшается. Отсюда следует, что «необратимая» адсорбция в действительности частично является обратимой. Этот факт, по-видимому, указывает на то, что по крайней мере часть молекул $Cu(ТФА)_2$, сорбирующихся в колонке, не подвергается глубоким химическим изменениям, так как трудно предположить возможность образования в колонке каких-то новых летучих соединений меди.

Найдено, что при экстракции хлороформом жидкой фазы (силикона SE-54) из насадки, насыщенной $Cu(ТФА)_2$, бóльшая часть меди также переходит в органическую фазу. Однако при этом на поверхности твердого носителя остается небольшое количество соединений меди, которые снимаются только концентрированной азотной кислотой [37]. Видимо, часть хелата в колонке все же подвергается необратимым химическим изменениям. Очевидно, что насыщение колонки хелатом обусловлено не одним, а несколькими различными процессами.

Вытеснение сорбированного в колонке хелата металла другим хелатом. Юден и Дженкинс [8] обнаружили, что при введении пробы дипивалоилметаната железа(III) в колонку, насыщенную дипивалоилметанатом алюминия, на хроматограмме появляется пик со временем удерживания, характерным для хелата алюминия. Идентичность элюирующегося соединения дипивалоилметанату алюминия была подтверждена масс-спектрометрическим анализом. При последующих вводах хелата железа на хроматограмме по-

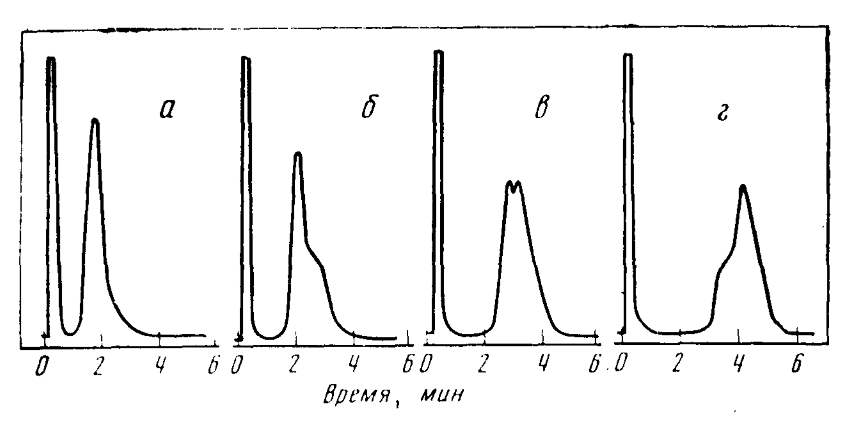


Рис. VI.12. Вытеснение сорбированного в колонке дипивалоилметаната алюминия хелатом железа(III) [8]

Колонка медная (60×0,6 *см*); насадка — 10% диэтиленгликольадипината на твердом носителе Phase Sep N; температура колонки 160° С; скорость газа-носителя (азот) 28 *мл/мин*; детектор — пламенно-ионизационный; проба — 10 *мкл* 5%-ного раствора хелата в хлороформе

Пробы: *а* — первая; *б* — пятая; *в* — девятая; *г* — двенадцатая

являются уже два пика — хелата алюминия и хелата железа, причем первый пик постепенно уменьшается, а второй — увеличивается (рис. VI.12). В конце концов пик хелата алюминия исчезает, и при последующих вводах проб хелата железа выходит воспроизводимый пик этого соединения. Это указывает на постепенное вытеснение сорбированного хелата алюминия хелатом железа. Авторы отмечают, что этот эффект наблюдался также после силанизирования насадки in situ и при замене твердого носителя (хромосорба W) на тефлон (это, между прочим, противоречит их утверждению, что при использовании тефлона в качестве твердого носителя эффект насыщения колонки хелатом отсутствует). При замене же неполярной жидкой фазы (SE-30) на более полярную (диэтиленгликольсукцинат) этот эффект был выражен сильнее. На диэтиленгликольсукцинате авторы наблюдали даже сорбцию и вытеснение хелата хрома (правда, в значительно меньшей степени).

Интересно, что в процессе вытеснения хелата алюминия хелатом железа время удерживания первого практически не изменялось. Между тем если бы хелат алюминия вытеснялся из последовательно расположенных частей колонки начиная с головной части, то должно было бы наблюдаться постепенное приближение пика вытесняемого компонента к пику сильнее удерживающегося компонента-вытеснителя. Возможное объяснение состоит в том, что авторы в данном случае наблюдали вытеснение хелата алюминия не с насадки колонки, а с тампона из стеклянной ваты, расположенного в головной части колонки, на котором могло сорбироваться значительное количество хелата [37].

В наименьшей степени эффекты сорбции и вытеснения наблюдались при хроматографировании пивалоилтрифторацетонатов алюминия и железа на колонке с апиезоном L на универсале B (силанизированном белом диатомитовом носителе).

Барджет и Фриц [34] описали подобное же вытеснение сорбированного в колонке разнолигандного комплекса европия $Eu(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$ комплексом тербия. Эффект отмечался для колонок с жидкими фазами SE-30 и QF-1 и отсутствовал при использовании колонки с карборанполиметилсилоксаном дексилом-300. Белчер и сотр. [39] описали аналогичное вытеснение хелата магния хелатом кальция.

Можно предположить два возможных механизма этого явления в зависимости от характера сорбции хелата. Если мы имеем дело с физической адсорбцией молекул хелата на активных центрах поверхности жидкой фазы или твердого носителя, то может происходить простое замещение их молекулами другого хелата, концентрация которого в момент прохождения пика достаточно высока. Если же сорбция хелата $M'L_n$ в колонке связана с химическим превращением типа

$$M'L_n + HA \longrightarrow M'L_{n-1}A + HL\uparrow$$

(где H — подвижный водород, A — матрица (твердый носитель или жидкая фаза)), то остаток молекулы хелата, химически связанный с матрицей, может реагировать в колонке с молекулой другого хелата $M''L_m$ по реакции

$$M'L_{n-1}A + M''L_m \longrightarrow M''L_{m-1}A + M'L_n\uparrow$$

с освобождением летучей молекулы первого хелата. В обоих случаях будет наблюдаться вытеснение одного сорбированного в колонке хелата другим. Весьма возможно, что по крайней мере для некоторых β-дикетонатов имеют место оба механизма вытеснения.

«Исчезновение» малых проб хелатов металлов в колонке. К настоящему времени получены летучие комплексы практически всех существующих металлов. Благодаря широкому ассортименту высокочувствительных газохроматографических детекторов любой хелат в принципе может быть обнаружен в газовой фазе с порогом чувствительности не ниже $10^{-11} - 10^{-14}$ *г*. Однако на практике для работы со столь малыми количествами газовая хроматография пока может быть использована для определения всего лишь нескольких металлов (бериллия, алюминия, хрома, кобальта, ванадия и немногих других). Причина этого заключается еще в одном аномальном эффекте, наблюдающемся при хроматографировании малых количеств летучих комплексов. Этот эффект состоит в том, что при уменьшении количества хроматографируемого хелата линейность калибровочного графика нарушается, кривая отклоняется вниз и пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей определенному, отличному от нуля, количеству хелата (рис. VI.13). Практически это означает, что при вводе в колонку этого или любых меньших количеств определяемого хелата соответствующий пик на хроматограмме не появляется вообще, независимо от числа введенных проб, хотя чувствительность детектора (при условии линейности калибровочного графика) вполне достаточна для обнаружения этих количеств комплекса. В ре-

зультате этого эффекта предел обнаружения многих хелатов металлов оказывается намного выше теоретического. Описанное явление отмечалось для ряда хелатов никеля, меди, палладия(II), платины(II), цинка, кобальта(II), кобальта(III), урана, тория(IV), РЗЭ, железа(III), индия, галлия, ванадила и ванадия(III) [40—51].

Фудзинага и сотр. [52] предположили, что это явление в случае β-дикетонатов объясняется частичной диссоциацией хелата металла в жидкой фазе с последующим взаимодействием аниона лиганда с содержащимся в жидкой фазе активным водородом. В результате происходит выделение свободного β-дикетона, а молекула хелата, отщепившая один лиганд, химически связывается с жидкой фазой. Построенная этими авторами теоретическая модель процесса позволила получить расчетным путем хроматограммы и калибровочные кривые, весьма близкие к экспериментальным. Однако из этой гипотезы следует, что при пропускании через колонку достаточно большого количества хелата (что часто делают при насыщении колонки) весь активный водород жидкой фазы (например, водород концевых гидроксильных групп) должен в конце концов израсходоваться и такая колонка, модифицированная хелатом, должна стать химически инертной по отношению к новым порциям хелата. К тому же результату должна приводить и силанизация колонки. К сожалению, снизить предел обнаружения плохо хроматографирующихся хелатов такими приемами не удается, что указывает на более сложный механизм или наличие нескольких механизмов, ответственных за описанное явление. Возможно, параллельно с диссоциацией имеет место также каталитическое разложение хелата на поверхности твердого носителя.

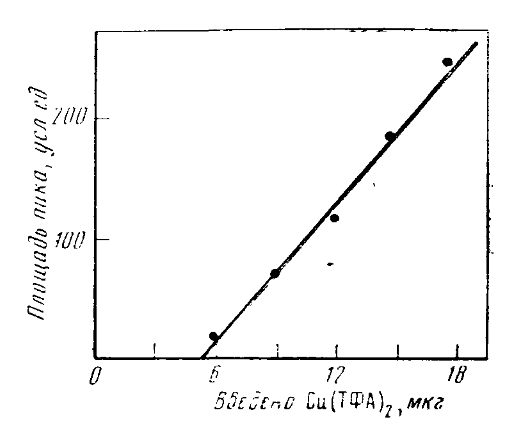


Рис. VI.13. Калибровочная кривая трифторацетилацетоната меди(II)

Колонка стеклянная (70×0,4 *см*); насадка — 5% силикона SE-54 на хроматоне N AW (0,20—0,25 *мм*); температура колонки 140° С; скорость газа-носителя (азот) 40 *мл/мин*; детектор — пламенно-ионизационный

Аномальное снижение эффективности колонки. Юден и Дженкинс [8] утверждают, что при хроматографировании любых β-дикетонатов металлов, даже дающих симметричные пики, эффективность колонки, вычисленная по числу теоретических тарелок, всегда по меньшей мере в 5 раз ниже, чем при хроматографировании обычных органических соединений с близкой упругостью пара. Проведенная нами проверка показала, что это утверждение не всегда справедливо. Во всяком случае, эффективность колонок с силиконами SE-30 и SE-54 на силанизированном хро-

матоне для ряда β-дикетонатов алюминия ($Al(ТФА)_3$, $Al(ПТА)_3$, $Al(ФОД)_3$) и для углеводородов C_{15}—C_{17} оказалась сравнимой. Тем не менее во многих случаях упомянутое явление действительно наблюдается. Возможно, это связано с замедленной обратимой диссоциацией хелатов в жидкой фазе.

Описано аномальное уменьшение эффективности колонки и искажение формы пиков разнолигандных комплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) состава $М(ДФГ)_2 \cdot 2ДБСО$ при уменьшении пробы, а также искажение формы пика хелата меди $Cu(ДФГ)_2$ в присутствии комплексов кобальта и никеля [53]. При попытках улучшить разделение смеси разнолигандных комплексов РЗЭ состава $М(ДФГ)_2 \cdot 2ДБСО$ путем удлинения колонки с дексилом-300 наблюдалось аномальное снижение эффективности длинных колонок [43], и оптимальное разделение достигалось на колонке длиной около 50 *см*. По-видимому, не случайно подавляющее большинство работ по газовой хроматографии хелатов металлов выполнено на коротких колонках длиной 30—70 *см*. К сожалению, этот аномальный эффект ни в одной работе детально не исследовался.

Окубо и Аоки [13] подсчитали, что для полного разделения дипивалоилметанатов иттербия и лютеция необходима колонка эффективностью в 11 000 теоретических тарелок, а для разделения дипивалоилметанатов неодима и празеодима достаточно 650 теоретических тарелок. Однако даже такое сравнительно простое разделение практически до сих пор не реализовано. Фудзинага и сотр. [54] опубликовали прекрасную хроматограмму разделения трифторацетилацетонатов гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия методом ГХПЛ (см. рис. VII.8), однако в работе не указана длина колонки и не ясно, чем объясняется достигнутый авторами успех — повышением эффективности короткой колонки при применении метода ГХПЛ или подавлением эффекта аномального уширения пиков на длинной колонке. В связи с изложенным выше следует также отметить, что до сих пор не опубликовано ни одной работы по разделению хелатов металлов методом капиллярной хроматографии.

Другие аномальные эффекты. Описаны также и другие проявления необычного поведения хелатов металлов в процессе газовой хроматографии. В нескольких случаях, например, наблюдались окислительно-восстановительные реакции, происходящие непосредственно в колонке. Так, при хроматографировании фторированных β-дикетонатов ванадила на полисилоксановых жидких фазах и даже на чистом твердом носителе (хроматоне N AW DMCS или полихроме-1) наблюдалось частичное превращение введенного продукта в соответствующий хелат ванадия(III) [17, 49]. В работе [55] авторы наблюдали восстановление железа(III) в разнолигандном хелате $Fe(ГФА)_3 \cdot 2ТБФ$ до Fe(II) при хроматографировании на колонках с апиезоном L и силиконом SE-30.

Трудно объяснить резкое различие порога чувствительности при детектировании пламенно-ионизационным детектором очень

близких по свойствам хелатов РЗЭ. Так, порог чувствительности для хелатов $Er(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$ и $Yb(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$, по данным работы [43], различался в 8 раз, а для $Nd(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$ и $Sm(ДФГ)_3 \cdot 2ДБСО$ — в 11 раз [42].

Необычное поведение в колонке хелата тербия $Tb(ИБПМ)_3$ описано в работе [5]. Пик хелата при последовательных вводах проб в колонку не увеличивался, как обычно, а уменьшался, и получить воспроизводимую хроматограмму удалось только после ввода в колонку серии проб чистого β-дикетона Н—ИБПМ.

Из всего изложенного выше очевидно, что поведение хелатов металлов в хроматографической колонке во многих отношениях еще не выяснено и требует дальнейшего внимательного изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Eisentraut K. J.*, *Sievers R. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5254—5256.
2. *Springer C. S.*, *Meek D. W.*, *Sievers R. E.* — Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1105—1109.
3. *Shigematsu T.*, *Matsui M.*, *Utsunomiya K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 763—770.
4. *Shigematsu T.*, *Matsui M.*, *Utsunomiya K.* — Ibid., 1969, v. 42, p. 1278—1281.
5. *Utsunomiya K.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 59, p. 147—151.
6. *Schwarberg J. E.*, *Moshier R. W.*, *Walsh J. H.* — Talanta, 1964, v. 11, p. 1213—1218.
7. *Нестеренко Г. Н.*, *Соколов Д. Н.* — Ж. аналит. хим., 1979, т. 34, с. 1958—1961.
8. *Uden P. C.*, *Jenkins C. R.* — Talanta, 1969, v. 16, p. 893—901.
9. *Uden P. C.*, *Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889—916.
10. *Belcher R.*, *Blessel K.*, *Cardwell T.* et al. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1127—1144.
11. *Uden P. C.*, *Henderson D. E.* — J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 309—318.
12. *Tavlaridis A.*, *Neeb R.* — Z. anal. Chem., 1976, Bd. 282, S. 17—19.
13. *Okubo T.*, *Aoki F.* — J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1973, N 9, p. 1681—1684.
14. *Okubo T.*, *Aoki F.* — J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1974, v. 69, p. 44—48.
15. *Ahmad M.*, *Aziz A.* — J. Chromatogr., 1978, v. 152, p. 542—545.
16. *Arakawa T.*, *Tanikawa K.* — Japan Analyst, 1967, v. 16, p. 812—815.
17. *Соколов Д. Н.*, *Нестеренко Г. Н.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 81—86.
18. *Linck R. G.*, *Sievers R. E.* — In: 148th National Meeting American Chemical Society, Chicago, Ill., Sept., 1964; цит. по: *Мошьер Р.*, *Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967, с. 146.
19. *Kleinmann A.*, *Neeb R.* — Naturwissenschaften, 1973, Bd. 60. S. 201.
20. *Krupčik J.*, *Garaj J.*, *Holotík S.* et al. — J. Chromatogr., 1975, v. 112, p. 189—196.
21. *Fay R. C.*, *Piper T. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 500—504.
22. *Palmer R. A.*, *Fay R. C.*, *Piper T. S.* — Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 875—882.
23. *Sievers R. E.*, *Ponder B. W.*, *Morris M. L.*, *Moshier R. W.* — Ibid., 1963, v. 2, p. 693—698.
24. *Ross W. D.*, *Sievers R. E.*, *Wheeler G.* — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 598—605.
25. *Мошьер Р.*, *Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967, с. 143.

26. *Sievers R. E., Moshier R. W., Morris H. L.* — Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 966—970.
27. *Fontaine R., Pommier C., Guiochon G.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, N 5, p. 1685—1691.
28. *Henderson D. E.* — Ph. D. Dis. Univ. of Massachusetts, 1975; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.
29. *Klark P. J.* — Ph. D. Dis. Univ. of Massachusetts, 1977; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.
30. *Durbin R. P.* — Dis. Abstr., B, 1966, v. 27, p. 710B.
31. *Gere D. R., Moshier R. W.* — J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, p. 89—93.
32. *Wolf R. W., Sievers R. E., Brown G. H.* — Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1995—2002.
32a. *Михайленко В. П., Середа И. П., Король А. Н.* — Ж. аналит. хим., 1979, т. 34, с. 862—866.
33. *Veening H., Huber J. F.* — J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, p. 326—330.
34. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — J. Chromatogr., 1973, v. 47, p. 265—276.
35. *Fontane R., Pommier C., Eon C., Guiochon G.* — Ibid., 1975, v. 104, p. 1—8.
36. *Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И.* Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975. 200 с.
37. *Sokolov D. N., Davydov A. V., Prokofyev S. Yu.* et al. — J. Chromatogr., 1978, v. 155, p. 241—247.
38. *Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н., Голубева Л. К.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, с. 939—941.
39. *Belcher R., Cranley C. R., Majer J. R.* et al. — Anal. chim. acta, 1972, v. 60, p. 109—115.
40. *Sieck R. F., Richard J. J., Iversen K., Banks C. V.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 913—917.
41. *Jacquelot P., Thomas G.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, N 2, p. 702—705.
42. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — Talanta, 1973, v. 20 p. 363—369.
43. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1738—1745.
44. *Belcher R., Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — Chem. Communs, 1970, N 16, p. 1019—1020.
45. *Belcher R., Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 1851—1857.
46. *Belcher R., Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — Ibid., 1972, v. 34, p. 1017—1030.
47. *Barratt R. S., Belcher R., Stephen W. I., Uden P. C.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 59, p. 59—73.
48. *Belcher R., Martin R. I., Stephen W. I.* et al. — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1197—1203.
49. *Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н.* — Ж. аналит. хим., 1975, т. 30, с. 2377—2381.
50. *Jacquelot P., Thomas G.* — Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 3167—3169.
51. *Jacquelot P., Meille J. P., Thomas G.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 60, p. 335—343.
52. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S., Yamada T.* — Mem. Fac. Sci. Kyoto Univ., Ser. Phys., Astrophys., Geophys. and Chem., 1974, v. 34, p. 327—340.
53. *Burgett C. A.* — J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11, p. 611—617.
54. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Kimoto T.* — Talanta, 1976, v. 23, p. 753—760.
55. *Tomažič B. B., O'Laughlin J. W.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1519—1526.

Глава VII

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ВИДЕ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей главе рассмотрены газохроматографические методы разделения летучих соединений большинства металлов. Основное внимание уделено методам определения металлов в виде летучих комплексов, пригодным для практического использования. Рассматриваются также интересные в практическом отношении методы газохроматографического определения ряда металлов и некоторых неметаллов в виде галогенидов, гидридов и других летучих соединений.

Наибольшее применение в практическом газохроматографическом анализе металлов в виде летучих комплексов нашел экстракционно-хроматографический метод, включающий экстракцию определяемого иона металла из водного раствора раствором соответствующего комплексообразователя в органическом растворителе, отделение органической фазы, удаление избытка комплексообразователя водным раствором щелочи и газохроматографический анализ органической фазы на содержание хелата искомого металла. Преимущество этого метода состоит в его высокой селективности, поскольку уже на стадиях экстракции и промывки щелочью в контролируемых условиях (при определенном pH анализируемого раствора и заданной концентрации щелочи) происходит отделение искомого металла от большинства сопутствующих элементов. Селективность этих стадий может быть еще повышена путем добавления в исходный раствор других комплексообразователей (например, ЭДТА), препятствующих экстракции в органическую фазу мешающих элементов. Чаще всего при правильном выборе условий в органическую фазу количественно переходит только один определяемый элемент и газохроматографический анализ сводится к разделению соответствующего хелата и органического растворителя. Однако при необходимости одновременного определения нескольких металлов применение такой методики может оказаться затруднительным из-за сложности выбора условий опыта, обеспечивающих количественный перевод в летучие хелаты всех определяемых металлов.

Другим недостатком описанного метода является то обстоятельство, что он пригоден только для работы с хелатообразователями и комплексами, стойкими по отношению к гидролизу. В частности, этот метод неприменим к гексафторацетилацетонатам металлов (как упоминалось выше, Н—ГФА реагирует с водой с образованием тетраоксисоединения) и к комплексам, образующим гидрзты (такие комплексы плохо экстрагируются органическими раст-

ворителями и плохо хроматографируются). В последнем случае иногда удается экстрагировать металл в виде разнолигандного комплекса путем добавления в органическую фазу нейтрального донора, вытесняющего воду из координационной сферы металла.

Описанный метод непригоден также в случае, если комплексообразователь очень плохо растворим в воде. Это относится, в частности, к фторзамещенным β-кетоаминам. Попытки количественно перевести ионы металлов в комплексы с этими лигандами экстракционным методом не дали удовлетворительных результатов из-за чрезвычайной медленности протекания реакции вследствие плохой растворимости кетоаминов в водной фазе даже при высоких pH. Более того, свободный кетоамин не удавалось удалить из органической фазы даже концентрированными растворами щелочи. Для получения нужных хелатов авторы [1,2] добавляли в систему метанол, этанол или диоксан до получения гомогенного раствора, в котором комплексообразование проходило быстро. Затем фазы вновь разделяли, добавляя большое количество воды. Недостатком этой методики является невозможность удалить из органической фазы избыток свободного лиганда, что вызывает трудности при работе с ЭЗД.

Наконец, еще один метод количественного превращения металла в хелат основан на прямой реакции избытка комплексообразователя (в основном β-дикетонов) с металлом или его соединением. Сиверс и сотр. [3] количественно переводили таким способом в β-дикетонаты железо, хром, бериллий и ряд других металлов. В работе [4] этот метод использован для перевода в β-дикетонат солей алюминия. При прямом взаимодействии с металлами β-дикетоны во многих случаях действуют подобно обычным кислотам, растворяя металл с выделением водорода. В некоторых случаях, например при взаимодействии β-дикетонов с железом, эта реакция происходит с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Однако чаще для ускорения растворения применяют нагревание в запаянных стеклянных ампулах [3], а иногда и другие способы [5]. Недостатком этого метода также является необходимость удаления из системы большого избытка комплексообразователя.

Из изложенного очевидно, что для целей практического анализа большую ценность представляют детекторы, малочувствительные к свободным комплексообразователям, например спектральный или пламенно-ионизационный детектор с водородной атмосферой, поскольку их применение позволяет устранить операцию удаления избытка комплексообразователя из системы.

Группа IA (Li, Na, K, Rb, Cs)

Белчер и сотр. [6] синтезировали комплексы натрия, калия, рубидия и цезия с тринадцатью β-кетоенольными соединениями, в том числе с простыми и фторзамещенными β-дикетонами, ацетоацетанилидами, этил-*о*-бензоилбензоатом и *о*-оксиацетофеноном,

а также с соединением, содержащим объемистую фторзамещенную концевую группу — 1-(ундекафторбицикло-2,2,1-гептан-1-ил)-4,4,4-трифтор-2,4-бутадионом (Н—УББ)

$$\begin{array}{l} \mathrm{F_2\quad F_2} \\ \mathrm{F} \\ \mathrm{F{-}\!\!\!\bigcirc\!\!\!{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CF_3} \\ \mathrm{F} \\ \mathrm{F_2\quad F_2} \end{array}$$

Синтез проводили четырьмя разными способами, которые давали примерно одинаковые результаты. В работе [7] для синтеза β-дикетонатов щелочных металлов использовали лишь один из этих способов, включающий смешивание эквимолярных количеств хелатирующего реагента и водного раствора гидроксида щелочного металла, экстракцию образовавшегося хелата эфиром или этилацетатом, отгонку растворителя и очистку полученного хелата возгонкой при 0,01 *мм* рт. ст. или перекристаллизацией из этанола или этилацетата.

Оказалось, что из шести хелатов натрия с лигандами, не содержащими фтора, способностью возгоняться обладал только хелат с ДПМ. Что касается хелатов натрия с фторзамещенными лигандами, то все они возгонялись в интервале 150—200° С, причем при более низких температурах (150—160° С) возгонялись комплексы с лигандами, содержащими сложноэфирную группу. Однако исследование полученных возгонов показало, что только β-дикетонаты возгонялись без заметного разложения. Хелат натрия с УББ также возгонялся без разложения при 250°С.

Соединения лития и калия с ГФА, ПТА и ДПМ также в большинстве случаев возгонялись без заметного разложения при 180—200° С и 0,01 *мм* рт. ст. Однако попытка хроматографировать хелат лития с ПТА при 200° С на колонке, содержащей 1% силикона SE-30 на целите, окончилась неудачей. β-Дикетонаты рубидия и цезия при возгонке частично разлагались.

Позднее Белчеру и сотр. [7] удалось получить хроматограммы индивидуальных хелатов лития, натрия и калия с ПТА и ФОД при 200° С на тефлоновой колонке (90×0,3 *см*), содержащей 2,5% силикона Е-301 на универсале В (табл. VII.1). Однако попытка осуществить газохроматографическое разделение смеси хелатов лития, натрия и калия закончилась неудачей, поскольку пики не разделялись. Авторы объясняют это обменными реакциями, в результате которых в газовой фазе образуются комплексы состава $LiNaL_2$, $NaKL_2$ и т. п. Это предположение подтверждено масс-спектрометрическими исследованиями.

Щелочные металлы образуют также летучие комплексы другого типа. Белчер и сотр. [8] нашли, что при смешивании хлороформных растворов хелатов РЗЭ с гексафторацетилацетоном состава $M(ГФА)_3$ со свободным Н—ГФА в присутствии карбонатов щелочных металлов образуются комплексы состава $M'M(ГФА)_4$,

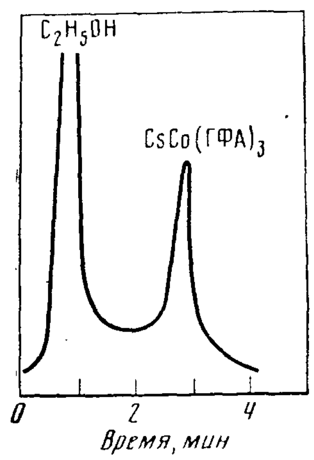


Рис. VII.1. Хроматограмма этанольного раствора комплекса $CsCo(ГФА)_3$ [10]

Таблица VII.1. Температуры сублимации и времена удерживания β-дикетонатов щелочных металлов

Хелат	Температура сублимации, °C	Время удерживания, *сек* *
Li(ПТА)	140	31
Na(ПТА)	160	40
K(ПТА)	170	85
Li(ФОД)	130	33
Na(ФОД)	140	33
K(ФОД)	170	81

* При вводе в колонку растворов индивидуальных соединений.

где M′ — ион щелочного металла. Полученные комплексы обладают заметной летучестью, однако авторам, по-видимому, не удалось получить удовлетворительных хроматограмм.

Почти одновременно Гуревич и сотр. описали аналогичные комплексы со скандием, сублимирующиеся без разложения при 0,1 *мм* рт. ст. [9], а также *трис*-комплексы гексафторацетилацетона с ионами щелочных металлов и кобальта(II) [10]. Последние получали путем обработки гексафторацетилацетона растворами карбоната щелочного металла и гидроксида кобальта(II) в метаноле при нагревании до 50—60° С.

В работе [10] приведена хроматограмма этанольного раствора комплекса $CsCo(ГФА)_3$, полученная на колонке из нержавеющей стали (200×0,1 *см*) с 1% силикона SE-30 на хроматоне N при 250° С (рис. VII.1). Авторы отмечают, что время удерживания комплексов увеличивалось с уменьшением ионного радиуса щелочного металла ($Cs < Rb < K$). Интересно, что для простых β-дикетонатов наблюдается обратная закономерность. Однако, по-видимому, авторам не удалось разделить исследованные хелаты в одном хроматографическом опыте, и время удерживания они определяли по хроматограммам индивидуальных соединений.

Группа IB (Cu, Ag, Au)

Медь легко образует с β-дикетонами хелаты состава CuL_2 (где L — анион β-дикетона). В большинстве случаев хелаты меди не образуют прочных гидратов. Комплексы меди с АА, ТФА, ГФА, ДПМ, ФОД и многими другими β-дикетонами летучи и успешно хроматографируются в миллиграммовых и микрограммовых количествах. Поэтому соединения меди часто использовались многими авторами при изучении летучести и хроматографических свойств

комплексов металлов с разнообразными β-дикетонами [11—26]. Разработано также несколько методик количественного определения меди.

Определение меди, алюминия и железа в стандартных образцах [13]. Пробу стандартного образца (около 2,5 *г*), содержащего ~64% Ni, 30,6% Cu, 2,2% Fe, 1,6% Mn, 0,9% Si, 0,5% Al и следы кобальта, хрома и титана, растворяли в смеси 18 *мл* конц. HCl и 6 *мл* конц. HNO_3 и нагревали до удаления большей части HNO_3. Затем добавляли около 100 *мл* дистиллированной воды, охлаждали раствор до комнатной температуры и отфильтровывали нерастворившиеся частицы кремневой кислоты. Объем фильтрата доводили до 250 *мл* дистиллированной водой. pH раствора доводили до 1,4.

Отбирали 25 *мл* раствора пробы, помещали в делительную воронку на 125 *мл* с тефлоновым краном и резиновой пробкой, обернутой полиэтиленовой пленкой. Приливали 25 *мл* 0,25 *М* раствора трифторацетилацетона в не содержащем спирта хлороформе и встряхивали в течение 10 *мин*. Затем добавляли 20 *мл* 1 *М* водного раствора ацетата натрия, снова встряхивали смесь в течение 10 *мин* и оставляли стоять в течение 10 *мин*. Отбирали 2—3 *мл* хлороформного слоя и помещали в склянку, закрытую пенициллиновой пробкой.

Через пробку микрошприцем отбирали пробы раствора и анализировали на газовом хроматографе на содержание $Cu(ТФА)_2$. Оставшийся хлороформный раствор переносили в другую делительную воронку на 125 *мл* и приливали 20 *мл* 0,05 *М* водного раствора двузамещенной натриевой соли ЭДТА для удаления избытка меди. Смесь встряхивали в течение 10 *сек* и оставляли стоять около 30 *сек*. Затем отбирали 16 *мл* хлороформного слоя, переносили в химический стаканчик и отгоняли растворитель под вакуумом при комнатной температуре. Сухой остаток растворяли в 2 *мл* хлороформа, переносили в склянку с пенициллиновой пробкой и анализировали газохроматографически на содержание трифторацетилацетонатов алюминия и железа.

Условия разделения. Колонка стеклянная, 46×0,3 *см*, насадка — 12% полиэтиленового воска (Tissuemat E) на твердом носителе газ-пак F (80—120 меш), предварительно продутая гелием (~50 *мл/мин*) в течение 72 *час* при 120° С. Температура колонки 105° С, температура узла ввода пробы 135° С, скорость газа-носителя (гелия) 46 *мл/мин*, детектор — катарометр.

Воспроизводимая хроматограмма получалась после трех-четырех вводов пробы (рис. VII.2). Средняя ошибка определения составляла 1,72% для меди, 3,13% для алюминия и 2,06% для железа.

Описанная методика пригодна для определения сравнительно больших (микрограммовых) количеств меди. Попытки использовать β-дикетонаты для газохроматографического определения очень малых количеств меди в обычных условиях не дали положительных результатов. Единственным исключением является работа Дегнелла и сотр. [22], которые, по их утверждению, определяли трифторацетилацетонат меди(II) с применением МПД с пределом обнаружения $8 \cdot 10^{-12}$ *г*[1].

---

[1] Авторы [22] сообщают, что им удалось определять в числе прочих трифторацетилацетонаты меди(II), галлия(III), ванадила и железа(III) с пределом обнаружения порядка 10^{-11}—10^{-12} *г*. Это утверждение вызывает сомнение, поскольку в исследованиях многих других авторов показано, что в аналогичных условиях вследствие аномального хроматографического поведения перечисленных комплексов предел их обнаружения, как правило, на два-три порядка выше.

Представляет интерес также работа [27], в которой описано определение следов меди и алюминия в техническом цинке методом газовой хроматографии соответствующих трифторацетилацетонатов с применением газа-носителя с добавкой паров лиганда (см. главу V).

5 *г* образца растворяли в 20 *мл* царской водки, раствор выпаривали досуха и остаток растворяли в 50 *мл* 7 *N* HCl. Затем отбирали 10 *мл* раствора, экстрагировали 50 *мл* изопропилового эфира для удаления железа, добавляли растворы CH_3COONa и NaOH до достижения pH 4,5 и экстрагировали медь и алюминий 10 *мл* 0,1 *M* раствора H—ТФА в хлороформе. Органическую фазу отгоняли под вакуумом при комнатной температуре, остаток растворяли в 0,1 *мл* хлороформа и анализировали 1 *мкл* полученного раствора на газовом хроматографе.

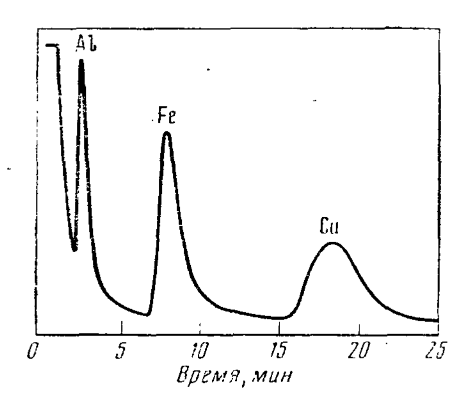
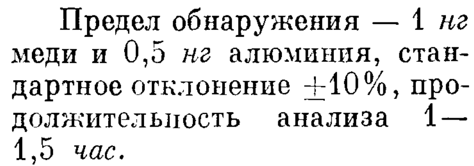


Рис. VII.2. Разделение трифторацетилацетонатов алюминия, железа и меди [13]

Условия разделения. Колонка размером 45×0,3 *см*, насадка — 0,5% силикона SE-30 на стеклянных шариках, температура колонки 140° С, газ-носитель — аргон с добавкой 0,05 объемн.% H—ТФА, детектор — МПД.


Предел обнаружения — 1 *нг* меди и 0,5 *нг* алюминия, стандартное отклонение ±10%, продолжительность анализа 1—1,5 *час.*

Большое число работ последних лет посвящено газовой хроматографии хелатов меди (а также никеля, палладия и платины) с би- и тетрадентатными фторированными и нефторированными β-кетоаминами [1, 2, 28—33]. Хроматографические характеристики бидентатных β-кетоаминатов меди близки к свойствам β-дикетонатов и предел обнаружения этих комплексов достигает 500 *мкг* [1]. Значительно лучшие результаты были получены с тетрадентатными β-кетоаминатами.

Юден и сотр. [2] нашли, что при газохроматографическом определении меди или никеля в виде комплексов с тетрадентатными β-кетоаминами с использованием ЭЗД с тритидом скандия предел обнаружения достигает около 10^{-13} *г* для меди (в виде Cu(бнТФА$_2$)) и $7 \cdot 10^{-13}$ *г* для никеля (в виде Ni(энТФА$_2$)). Однако при хроматографировании менее 1 *нг* хелатов на полярном силиконе QF-1 наблюдалось образование «хвостов» у пиков, которое препятствовало полному разделению. При хроматографировании же на колонке с неполярной карбаранполиметилсилоксановой жидкой фазой дексил-300 на хромосорбе-750 форма пиков было хорошей даже для самых малых количество хелатов, но фторзамещенные хелаты никеля и меди не разделялись. Поэтому в попытке использовать газовую хроматографию этих комплексов для определения содержания меди и никеля в биологических образцах авторам удалось определить лишь суммарное содержание

этих металлов. Из приведенной в работе таблицы видно, что результаты были во всех случаях значительно ниже сравнительных данных, полученных методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

При применении в качестве детектора ЭЗД с ^{63}Ni предел обнаружения исследованных хелатов был в 3—5 раз выше. Чувствительность ЭЗД к однотипным хелатам меди и никеля была практически одинаковой.

Авторы [2] нашли, что чувствительность ЭЗД с тритидом скандия к тетрадентатным β-кетоаминатам меди и никеля может быть повышена почти в 3 раза, если снизить напряжение на электродах детектора с 90 до 17 *в*.

В работе [29] описано определение меди, никеля и палладия в виде хелатов с тетрадентатным β-кетоамином H_2(пнАА$_2$). В отличие от фторзамещенных β-кетоаминатов хелаты меди и никеля с этим лигандом хорошо разделялись на колонке с дексилом-300.

Образцы медно-никелевого сплава (2 *г*), содержащие также серу и следы железа, селена, серебра, золота и металлов платиновой группы, растворяли в царской водке, выпаривали раствор досуха, остаток несколько раз растворяли в конц. HCl и снова выпаривали. Затем растворяли сухой остаток в 50 *мл* конц. HCl и доводили объем пробы дистиллированной водой до 100 *мл*.

127 *мкл* раствора пробы помещали в реакционный сосуд и приливали 4 *мл* 5%-ного раствора карбоната натрия, содержащего 7,8 *мг/мл* лиганда H_2(пнАА$_2$). Количество карбоната натрия должно быть достаточным для нейтрализации кислоты и для достижения высокого pH в конечном растворе. Раствор нагревали в течение 5 *мин*, не доводя, однако, до кипения. Затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли известное количество (209 *мкл*) хлороформа, содержащего *н*-тетракозан (внутренний стандарт). Образование хелатов и экстракция их хлороформом происходили полностью за несколько секунд энергичного встряхивания.

Условия разделения. Колонка из нержавеющей стали (180×0,3 *см*), насадка — 2% дексила-300 на хромосорбе-750, температура колонки в течение первых 10 *мин* 210° С, затем поднимается до 230° С (20 *град/мин*), детектор — пламенно-ионизационный (рис. VII.3).

Колонку предварительно продували азотом (45 *мл/мин*) при 150° С в течение ночи, затем повышали температуру со скоростью 4 *град/мин* до 300° С и при этой температуре продували еще 4 *час*.

Калибровочные графики для хелатов меди и никеля были линейными в интервале 20—400 *нг*. При содержании хелата палладия в пробах меньше 500 *нг* наблюдалось отклонение калибровочной кривой от линейности, по-видимому, вследствие аномального поведения комплекса в колонке.

Описана газовая хроматография хелатов меди с рядом производных ацетилацетона и салицилового альдегида [33—35], однако хроматографические свойства этих хелатов менее удовлетворительны (см. главу III). Ричардсон и Сиверс [36] описали летучий комплекс меди с *бис*-(гексафторацетилацетонэтилендиамином), но не привели никаких данных о его газохроматографических свойствах.

Радек и сотр. [37] разработали методику газохроматографического определения меди, цинка и никеля в морских донных отложениях в виде диэтилдитиокарбаминатов.

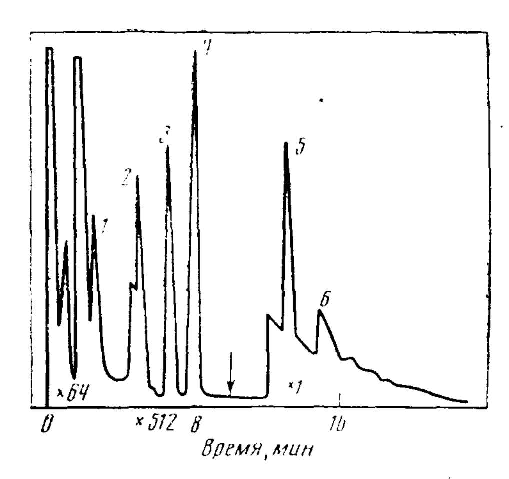


Рис. VII.3. Определение никеля, меди и палладия в сплаве в виде хелатов с β-кетоамином H_2(пнАА$_2$) [29]

1 — н-$C_{22}H_{46}$; *2* — н-$C_{24}H_{50}$; *3* — Cu(пнАА$_2$); *4* — Ni(пнАА$_2$); *5* — не идентифицировано; *6* — Pd(пнАА$_2$); стрелкой указано начало программирования температуры

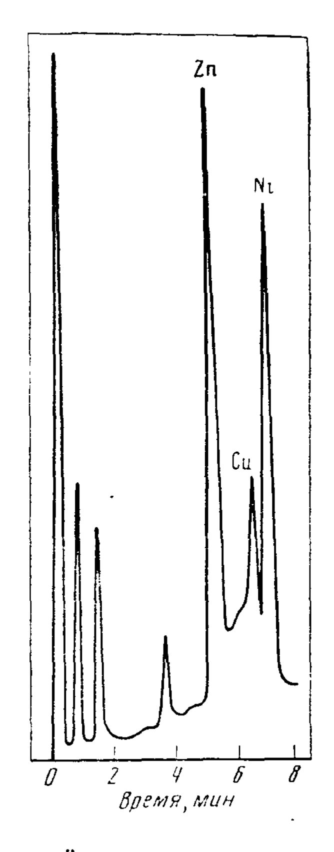


Рис. VII.4. Определение цинка, меди и никеля в морских донных отложениях в виде диэтилдитиокарбаминатов [37]

Анализируемые пробы измельчали на шаровой мельнице, высушивали 2 *час* при 110° С, брали навески по 1,000 *г*, добавляли несколько капель бидистиллята, 2 *мл* концентрированной азотной кислоты и 5 *мл* 40%-ной плавиковой кислоты и нагревали в автоклаве при 150° С в течение 30 *мин*. Охлаждали раствор до комнатной температуры, добавляли 5 *мл* 60%-ной хлорной кислоты и 5 *мл* 40%-ной плавиковой кислоты и выпаривали до появления белых паров для удаления кремния. Добавляли еще 5 *мл* 40%-ной плавиковой кислоты и выпаривали досуха. Сухой остаток переносили в стакан на 250 *мл*, растворяли в 10 *мл* 6 *N* соляной кислоты, добавляли 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревали до 50° С и добавляли 25 *мл* раствора хлорида лантана (1 *мг/мл*) для соосаждения железа и марганца. Раствор нагревали до 60° С и добавляли при перемешивании избыточное количество 25%-ного раствора аммиака. Температуру повышали до 70° С, выдерживали 2—3 *мин*, затем отфильтровывали осадок и трижды промывали его горячим раствором аммиака. Фильтрат нейтрализовали 6 *N* раствором HCl до pH 8 и переносили в делительную воронку на 500 *мл*. Добавляли 5 *мл* 2%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, предварительно промытого смесью ацетона с хлороформом (2 : 5), встряхивали и экстрагировали последовательно тремя порциями (5+2+2 *мл*) той же смеси ацетона с хлороформом (продолжительность каждой экстракции 1 *мин*). Органические фракции объединяли, выпаривали досуха на водяной бане в токе азота, свободного от кислорода, сухой остаток растворяли в 100 *мкл* хлороформа и полученный раствор анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка стеклянная (150×0,2 *см*), насадка — 5% силикона OV-101 на хромосорбе W-HP (80—100 меш), детектор — пламенно-ионизационный, температуру программировали в интервале 200—290° С (10 *град/мин*) (рис. VII.4). Удовлетворительные результаты были получены также при работе в изотермическом режиме (235° С) на колонке с 5% силикона QF-1.

Авторам [37] удалось определить медь, цинк и никель при содержании их в исходной пробе $1{,}6\cdot10^{-4}$, $1{,}7\cdot10^{-3}$ и $4{,}9\cdot10^{-4}$% соответственно. Определение меди в водных растворах в концентрациях 10^{-4}—10^{-6}% в виде диэтилдитиокарбамината описано также Тавларидисом и Неебом [74]. Метод позволяет определять также свинец, кадмий, никель, цинк (см. раздел, посвященный группе IVB, и рис. VII.14).

Байер и сотр. [38] сообщили о синтезе летучих комплексов ряда металлов, в том числе меди, с гексафтормонотиоацетилацетоном. Однако в работе ничего не сообщается о газохроматографическом поведении хелата меди.

Серебро. β-Дикетонаты серебра нестабильны и легко разлагаются с выделением металлического серебра.

Кардуэлл и сотр. [39] нашли, что диэтилдитиокарбаминат серебра обладает заметной летучестью, однако при возгонке наблюдается частичное разложение комплекса. В литературе нет сведений о газовой хроматографии каких-либо других летучих соединений серебра, за исключением газовой хроматографии комплекса серебра(II) с этиопорфирином II при высоком давлении [40] (см. главу V).

Золото. Клейнман и Нееб [41] описали газовую хроматографию золота(I) в виде диалкилдитиофосфинатных комплексов состава

$$\left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!P\!\begin{matrix}\diagup S\diagdown\\ \diagdown S\diagup\end{matrix}\right)Au$$

(R — CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—, CH_3—CH_2—CH_2— и CH_3—CH_2—). Разделение проводили на стеклянной колонке с 3% силикона OV-225 на хромосорбе W (100—120 меш) при температуре колонки 220° С и температуре узла ввода пробы 250° С с применением пламенно-ионизационного детектора. В статье приведена хроматограмма индивидуального комплекса золота, однако ничего не сообщается о пределе его обнаружения и возможности его отделения от других хелатов.

Байер и сотр. [38] получили в спиртовом растворе интенсивно окрашенный комплекс золота(III) с гексафтормонотиоацетилацетоном. Однако полученное соединение оказалось нестойким и разлагалось с выделением металлического золота.

Группа IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)

Бериллий образует прочные летучие комплексы с большим числом β-дикетонов. Поэтому хелаты бериллия исследовали во многих ранних работах, посвященных газовой хроматографии хелатов металлов [42]. Хелаты бериллия почти со всеми β-дикетонами с не очень тяжелыми концевыми группами проявляют хорошие газохроматографические свойства [3, 14, 15, 17, 19, 21, 23,

24, 43—47]. Насыщение колонки выражено слабо, нелинейность калибровочной кривой, как правило, не наблюдается, что позволяет определять с применением ЭЗД очень малые (порядка 10^{-13} г) количества бериллия в виде фторированных β-дикетонатов. Газовая хроматография β-дикетонатов бериллия (наиболее популярен трифторацетилацетонат) нашла практическое применение для определения следов этого металла в разнообразных объектах.

Описано определение следов бериллия в биологических материалах [48—54], воздухе [55—57], земных, метеоритных и лунных породах [58] и в водных растворах [59, 60]. В большинстве случаев бериллий переводят в хелат путем экстракции водного раствора, содержащего ион Be^{2+}, раствором соответствующего β-дикетона в неполярном органическом растворителе, хотя возможен и другой путь — прямое взаимодействие металлического бериллия или его соединений с β-дикетоном [3]. Ниже в качестве примера приведена методика определения следов бериллия в водных растворах, описанная в работе Росса и Сиверса [59].

1 *мл* раствора, содержащего $9\cdot10^{-10}$—$1\cdot10^{-7}$ *г/мл* бериллия, помещали в пробирку, добавляли 1 *мл* 0,005 *М* раствора Н—ТФА в бензоле, 1 *мл* 1 *М* раствора ацетата натрия, закрывали полиэтиленовой пробкой и встряхивали в течение 1 *час*. Затем центрифугировали в течение 1 *мин* для разделения слоев, 0,5 *мл* бензольного слоя переносили в другую пробирку, добавляли 0,5 *мл* 0,06 *М* водного раствора гидроксида натрия, встряхивали в течение 15 *сек*, быстро отбирали микрошприцем 1 *мкл* бензольного слоя и анализировали газохроматографически на содержание трифторацетилацетоната бериллия.

Условия разделения. Колонка тефлоновая (120×0,6 *см*), насадка — 5% силикона SE-52 на твердом носителе газ-хром Z, температура колонки 80°С, температура узла ввода пробы 168° С, температура детектора (ЭЗД) 200° С, газ-носитель — азот.

Результаты определения во всех случаях были занижены на 5—15%. Хлориды, фосфаты, нитраты и сульфаты, а также ионы алюминия, кобальта, меди, железа, магния, марганца и цинка при отношениях ион/Be^{2+} до 100 : 1 не мешали определению. Фториды мешали при концентрации $> 10^{-4}$ *М*.

Описано определение бериллия в пикограммовых количествах в виде трифторацетилацетоната с применением микроволнового плазменного детектора и газа-носителя с добавкой паров лиганда [61]. Однако, поскольку трифторацетилацетонат бериллия и в условиях обычной газовой хроматографии проявляет достаточно хорошие хроматографические свойства, неясно, зачем авторам понадобилось усложнять методику введением газа-носителя с парами лиганда.

Изучены также летучие оксикарбоксилаты бериллия состава $Be_4O(OOC—R)_6$, где R— —CH_3, —CH_2CH_3, —$C(CH_3)_3$ и —$CH(CH_3)_2$; получены хроматограммы этих соединений на колонках с апиезоном L и силиконом OV-17 на универсале В при 125—155° С [62, 63]. Однако эти соединения менее летучи, чем ацетилацетонат бериллия. В упомянутых работах ничего не сообщается о возможности использования оксикарбоксилатов для количественного определения бериллия.

Магний, кальций, стронций и барий. Результаты ранних попыток хроматографировать летучие комплексы щелочноземельных металлов (в частности, хелатов магния, кальция и бария с АА [64] и магния с ГФА [14] и с ТФА [15]) нельзя считать достоверными, так как авторы не исследовали продукты, выходящие из колонки. Шварберг и сотр. [65] синтезировали хелаты магния, кальция, стронция и бария с дипивалоилметаном и подробно изучили их летучесть и газохроматографические свойства. Хелаты синтезировали по методике, использованной для синтеза аналогичных хелатов РЗЭ [66] (см. группу IIIB). В качестве исходных продуктов использовали сульфат магния и нитраты кальция, стронция и бария. Для ускорения процедуры можно сократить время реакции до 15 *мин* (вместо 2 *час* для РЗЭ). Замена метанола на этанол улучшает выход. Растворители необходимо предварительно прокипятить для удаления растворенных газов. Полученные хелаты сушили в вакууме над P_2O_5 в течение 16 *час*. Возогнанные хелаты также хранили в вакууме над P_2O_5.

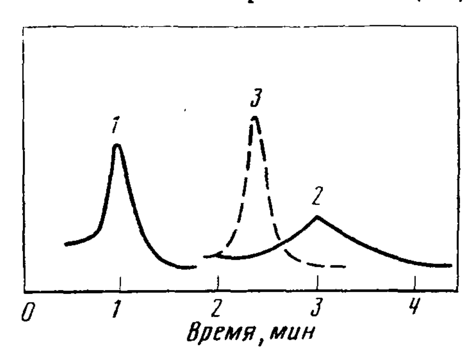


Рис. VII.5. Хроматограммы индивидуальных дипивалоилметанатов кальция (*1*), стронция (*2*) и их смеси (*3*) [65]

Термогравиметрические исследования показали, что летучесть хелатов возрастала от бария к магнию и что хелаты стронция и бария при сублимации частично разлагались (Sr — на 18, Ba — на 33%). Газовую хроматографию проводили на стеклянной колонке (12,5×0,4 *см*) с 0,5% апиезона L или силикона SE-30 на стеклянных шариках (60—80 меш) при температуре колонки 250° С и температуре испарителя и детектора 275—300° С. При вводе в колонку индивидуальных хелатов на хроматограмме выходили пики с разными временами удерживания, однако разделить смесь хелатов двух соседних элементов (например, Ca и Sr или Mg и Ca) не удалось, так как в этом случае вместо двух отдельных пиков на хроматограмме выходил один пик со временем удерживания, промежуточным между временами удерживания индивидуальных комплексов (рис. VII.5). Авторы объясняют это образованием двойного хелата состава $M_1M_2(ДПМ)_4$. Это предположение подтверждено данными масс-спектрометрии. При определении молекулярной массы хелатов щелочноземельных металлов в растворах во всех случаях получались значительно завышенные величины. Это, по-видимому, также указывает на образование димеров или олигомеров.

Белчер и сотр. [67] изучили свойства летучих комплексов щелочноземельных элементов с ДПМ, ПТА, ПГА и ФОД. Хроматографирование комплексов проводили на колонке длиной 60 *см* с 2,5% силикона E-301 на универсале B при температуре 230° С.

Наилучшие результаты были получены с пивалоилтрифторацетонатами. Однако и в этом случае разделить хелаты соседних элементов не удалось. Авторы отмечают значительные эффекты насыщения колонки и вытеснение одного сорбированного хелата другим. Количественных исследований авторы не проводили.

Соколов и Вакин [252] описали прямое газохроматографическое определение магния в алюминиевых сплавах при 1070° С на колонке с активированным углем (70×0,8 *см*) с использованием диафрагменного детектора. Одновременно удавалось определять цинк или кадмий. Относительная ошибка определения в большинстве случаев колебалась в интервале 3—6%, однако чувствительность анализа невысока (предел обнаружения магния составляет около 0,1%).

Группа IIB (Zn, Cd, Hg)

Цинк. Цинк образует летучие комплексы с рядом β-дикетонов, но газохроматографические свойства большинства из них малоудовлетворительны. Таникава и сотр. [15] синтезировали в числе прочих трифторацетилацетонат цинка(II), однако им не удалось получить удовлетворительной хроматограммы этого комплекса при температурах до 140° С на колонках с полисилоксановыми жидкими фазами, апиезоном L и жидкой фазой на основе политрифтормонохлорэтилена. Аналогичная неудача постигла авторов работы [17].

Фудзинага и сотр. [24] не смогли получить удовлетворительных результатов при попытке хроматографировать ацетилацетонат цинка(II) даже при использовании газа-носителя с добавкой паров лиганда. Комплекс цинка с ДПМ, по-видимому, хроматографируется лучше [68, 69], однако авторы ничего не сообщают о возможности использования этого хелата для количественного определения цинка. Описано получение хелата цинка с ФОД методом прямого взаимодействия металлического цинка с β-дикетоном [3], но ничего не сообщается о газовой хроматографии полученного соединения.

По утверждению авторов работы [70], хелаты цинка с 2-пиколилтрифторалкилкетонами обладают удовлетворительными газохроматографическими свойствами и могут быть использованы для количественного анализа на колонке (150×0,3 *см*) с 0,5% силикона F-50 на стеклянных шариках (60—80 меш) при 210° С.

Шигемацу и сотр. [71] исследовали разнолигандные комплексы цинка состава $Zn(ПТА)_2 \cdot X$ (где X — трибутилфосфат, трибутил- и триоктилфосфиноксид) и $Zn(ТФА)_2 \cdot X$ (где X — трибутилфосфат и γ-пиколин). Авторы получили удовлетворительные хроматограммы комплексов $Zn(ПТА)_2 \cdot ТБФ$ и $Zn(ПТА)_2 \cdot ТБФО$ и осуществили количественное определение микрограммовых (2—30 *мкг*) количеств цинка на стеклянной колонке (75×0,3 *см*) с 3% силикона OV-101 на хромосорбе W AW DMCS (80—100 меш) при про-

граммировании температуры от 150 до 240° С и температуре испарителя 270° С.

Байер и сотр. [38] синтезировали хелат цинка с гексафтормонотиоацетилацетоном, но, по-видимому, не исследовали газохроматографическое поведение этого комплекса.

Юден и Уолмен [35] хроматографировали салицилальдиминатные комплексы цинка(II), никеля(II) и меди(II) на стеклянной колонке (90×0,3 *см*) с 2% дексила-300 на хромосорбе-750 при 230° С с применением пламенно-ионизационного детектора. По мнению авторов, в этих условиях из колонки можно элюировать нанограммовые количества комплексов.

За последние годы появился ряд работ по газохроматографическому определению цинка в виде летучих диалкилдитиокарбаминатов. Масарик и сотр. [72] нашли, что диэтилдитиокарбаминаты цинка(II) и никеля(II) можно разделить газохроматографически на стеклянной колонке (200×0,4 *см*) с 3% силикона SE-30 на хромосорбе W при 240—270° С. По мнению этих авторов, комплекс цинка в газовой фазе димерен, а хелаты никеля и меди мономерны.

Кардуэлл и сотр. [39] осуществили разделение диэтилдитиокарбаминатов цинка, никеля, палладия(II) и платины(II) на стеклянной колонке (350×0,3 *см*) с 5% силикона OV-101 на хромосорбе W при 220° С с применением пламенно-ионизационного детектора.

Тавларидис и сотр. [73, 74] описали газохроматографическое разделение простых и фторированных диэтилдитиокарбаминатов ряда элементов, в том числе цинка(II), примерно в тех же условиях на жидкой фазе OV-25 (см. группу IV и рис. VII.14 и VII.24).

Радек и сотр. [37] разработали газохроматографический метод определения цинка, меди и никеля в виде летучих диэтилдитиокарбаминатов в морских донных осадках (см. группу IB). Описано также прямое определение цинка в сплавах методом высокотемпературной газоадсорбционной хроматографии [253, 254].

Кадмий. Кадмий(II) образует возгоняющийся ацетилацетонат [42], однако мы не нашли сведений о газохроматографическом поведении этого комплекса или каких-либо других β-дикетонатов кадмия. По-видимому, это объясняется тем, что попытки хроматографировать их не привели к положительным результатам.

Тавларидис и Нееб [74] получили интересные результаты при работе с диэтилдитиокарбаминатом и ди(трифторэтил)дитиокарбаминатом кадмия(II), которые хроматографировали на колонке (60×0,25 *см*) с 3% силикона OV-25 или 5% силикона SE-30 на хромосорбе W при 185 и 240° С с применением пламенно-ионизационного детектора. Авторам удалось определять кадмий, а также медь, никель, цинк, свинец и некоторые другие металлы в водных растворах в концентрациях 10^{-4}—10^{-6}% (см. группы IVA и VIII).

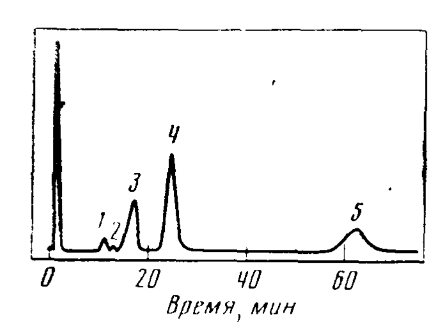


Рис. VII.6. Газохроматографическое разделение диэтилдитиофосфинатов некоторых двухвалентных металлов [75а]

Колонка стеклянная (78×0,3 *см*); насадка — 3% силикона OV-17 на хромосорбе W AW (100—120 меш); температура колонки 220° С; детектор — пламенно-ионизационный

1 — Zn; 2 — Co; 3 — Cd; 4 — Ni; 5 — Pb

Ахмад и Азиз [75] нашли, что при применении ЭЗД предел обнаружения кадмия в виде диэтилдитиокарбамината достигает 6 *нг* металла в пробе.

Клейнманн и Нееб [75а] описали газовую хроматографию комплекса кадмия с диэтилдитиофосфином состава

$$\left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! P \!\begin{matrix} S \\ S \end{matrix} \right)_2 Cd.$$

Удовлетворительные хроматограммы хелата кадмия (а также комплексов цинка, никеля, кобальта(II) и свинца(II)) были получены на колонках с силиконами SE-30, OV-17 и OV-101 при температурах 200—220° С (рис. VII.6). В работе приведена калибровочная кривая, согласно которой предел обнаружения хелата кадмия при использовании пламенно-ионизационного детектора достигает 10^{-8} *г* в пробе.

Соколов и Сойфер [253] непосредственно определяли кадмий в сплавах методом высокотемпературной газоадсорбционной хроматографии.

Ртуть. В литературе есть сообщение о синтезе летучего гексафтормонотиоацетилацетоната ртути [38]. Однако в работе не приведено никаких данных по газовой хроматографии этого соединения.

Ахмад и Азиз [75] хроматографировали нанограммовые количества ртути в виде диэтилдитиокарбамината на стеклянной колонке (120×0,2 *см*) с 3% силикона SE-30 на варапорте-30 при температурах 220—270° С с применением ЭЗД. При анализе искусственных смесей предел обнаружения достигал 3 *нг* ртути.

Разработаны методы количественного газохроматографического определения ртути в виде хлорида метилртути и алкильных и фенильных производных в воде [76—85] и биологических средах [81, 86] с пределом обнаружения до 10^{-7}%. В то же время имеются указания, что в некоторых случаях метил- и фенилртутные соединения типа RHgX (где X — галоген) [87] и дифенилртуть [88] частично разлагаются в процессе хроматографирования. Ниже приводится методика определения следов ртути, описанная в работе [78].

Слабокислый анализируемый раствор кипятили несколько минут в присутствии небольшого количества бензолсульфоната натрия, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли несколько миллилитров конц. HCl и экстрагировали раствор толуолом. Экстракт промывали водой и добавляли к нему ацетат цистеина. После отстаивания отбирали шприцем пробу толуольного раствора и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка размером 50×0,3 *см*, насадка — 5% полиэтиленгликольадипината на супасорбе, температура колонки 185° С, детектор — ЭЗД. Предел обнаружения $2 \cdot 10^{-10}$ *г* C_6H_5HgCl, калибровочный график линеен в интервале концентраций ртути $5 \cdot 10^{-5}$—$2 \cdot 10^{-4}$%.

Описано также газохроматографическое определение свободной ртути [89, 90, 254].

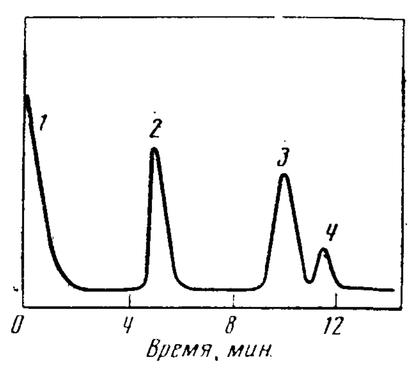
Группа IIIB (Sc, Y, РЗЭ, актиниды)

Скандий образует прочные комплексы с β-дикетонами, многие из которых успешно хроматографируются. Впервые газовая хроматография ацетилацетоната скандия была описана еще в 1959 г. [91]. Позже скандий неоднократно хроматографировали в виде комплексов с АА [92], ТФА [92—94], ПТА [95, 96], ИБПМ [97], ФОД [98, 99], ДПМ [66] и ТТА [21]. По утверждению авторов работы [22], им удалось определять из искусственных смесей до $2{,}1 \cdot 10^{-12}$ *г* скандия в виде ацетилацетоната и до 3×10^{-12} *г* в виде трифторацетилацетоната с применением микроволнового плазменного детектора.

Гуревич и сотр. [9] описали возгоняющийся комплекс скандия состава MSc(ГФА)$_4$, где M — ион щелочного металла. Однако в работе не сообщается о газовой хроматографии полученного соединения.

Иттрий и РЗЭ. Проблема газохроматографического разделения РЗЭ и иттрия давно привлекает внимание исследователей. Вначале казалось, что нужно только синтезировать достаточно прочные летучие комплексы этих элементов — и разделить их газохроматографически не составит большого труда. Однако многочисленные исследования показали, что дело обстоит не так просто. В настоящее время синтезированы летучие хелаты РЗЭ и иттрия со многими β-дикетонами, а также разнолигандные комплексы с β-дикетонами и нейтральными донорами, однако оказалось, что, хотя многие индивидуальные соединения по отдельности хроматографируются удовлетворительно, разделить комплексы соседних РЗЭ чрезвычайно трудно. Попытки улучшить разделение путем удлинения колонки не дают желаемого результата, так как при длине колонки 1 *м* и более эффективность разделения не улучшается из-за аномального уширения пиков хелатов [100].

Оптимальная длина колонки составляет, по-видимому, 50—70 *см*. В этих условиях удается разделить хелаты РЗЭ, взятых через один или через два, но не соседних. Описан единственный



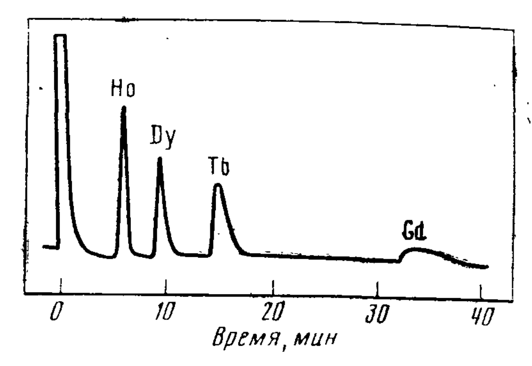


Рис. VII.7. Разделение дипивалоилметанатов РЗЭ [8]

Колонка размером 45×0,47 *см*; насадка — 2% фторсиликонового масла на хромосорбе G; детектор — масс-спектрометрический; температура программировалась начиная со 120° С (5,2 *град/мин*)

1 — растворитель (бензол)+Sc; *2* — Er; *3* — Eu; *4* — Sm

Рис. VII.8. Разделение трифторацетилацетонатов РЗЭ методом ГХПЛ [106]

случай разделения хелатов соседних РЗЭ — дипивалоилметанатов самария и европия на колонке длиной 45 *см* с 2% фторсиликонового масла на хромосорбе G [8] (рис. VII.7). Однако этот результат не удалось повторить никому из последующих исследователей. Как уже упоминалось, по мнению авторов работ [68, 69], для полного разделения хелатов неодима и празеодима с ДПМ достаточно 850 теоретических тарелок, а для лютеция и иттербия необходимо не менее 11 000 теоретических тарелок. Однако практически это утверждение пока не доказано.

Впервые газовая хроматография РЗЭ и иттрия в виде хелатов с ДПМ описана Эйзентраутом и Сиверсом [66]. Авторы описали разделение дипивалоилметанатов скандия, иттербия, гольмия и европия на колонке из тефлона (15×0,5 *см*) с 2% апиезона H на твердом носителе газ-пак F (60—80 меш) при температуре колонки 157° С, испарителя 228° С и детектора (катарометра) 232° С.

Синтез дипивалоилметанатов РЗЭ [66]. 60 миллимолей H—ДПМ растворяли в 30 *мл* 95%-ного этанола в толстостенной колбе, соединенной с вакуум-насосом. Добавляли 50 *мл* 50%-ного этанола, содержащего 2,4 *г* NaOH. Смесь перемешивали магнитной мешалкой. Не выключая мешалки, добавляли 20 миллимолей нитрата РЗЭ, растворенного в 50 *мл* этанола, колбу немедленно откачивали, герметически закрывали и продолжали перемешивание в течение 2 *час*. Затем отгоняли под вакуумом половину жидкости и добавляли 340 *мл* дистиллированной воды. Выпавшие кристаллы быстро отфильтровывали, высушивали на воздухе и чистили сублимацией в вакууме при 180° С. Затем перекристаллизовывали из гексана и высушивали в вакууме.

Позднейшие исследования, проведенные с дипивалоилметанатами РЗЭ [8, 20, 68—69], а также комплексами РЗЭ с ПТА [18, 95, 96], ФОД [20, 98, 99], ИБПМ [97] и с разнолигандными хелатами РЗЭ с ГФА и ТБФ [101], ДФГ и ДБСО [100, 102, 103], ПТА и ТБФ и ПТА и ТОФО [104], дали примерно аналогичные резуль-

таты. Авторы отмечают аномальное поведение хелатов РЗЭ в колонках [97, 102, 105]: насыщение колонки, вытеснение одного сорбированного хелата другим, нелинейность калибровочного графика при хроматографировании малых количеств хелатов. По данным Барджета и Фрица [102], предел обнаружения хелатов РЗЭ с ДФГ и ДБСО составляет около 0,2 *мкг.*

Интересные результаты удалось получить при использовании газа-носителя, содержащего пары лиганда (см. главу V). Фудзинага и сотр. [106] добились полного разделения трифторацетилацетонатов нескольких соседних РЗЭ (гольмия, диспрозия, тербия и гадолиния) на колонке с 1,8% силикона OV-17+0,2% полиэтиленгликоля 20 *М* при 240° С использовании газа-носителя (гелий) с добавкой 1 объемн.% паров Н—ТФА (рис. VII.8). К сожалению, в статье не приведены подробности эксперимента, в частности, не указана длина колонки. Можно надеяться, что дальнейшие исследования в этом направлении позволят, наконец, разработать газохроматографический метод полного разделения всех редкоземельных элементов.

Актиниды. Таникава и сотр. [15] впервые описали газовую хроматографию трифторацетилацетоната тория(IV) на колонках с нитрилсиликоном ХЕ-60 и политрифтормонохлорэтиленовым маслом Daifl oil 200 при 140° С.

Фонтен и сотр. [107] хроматографировали хелаты тория(IV) и урана(IV) состава $М(ФОД)_4$, полученные путем нагревания этанольных растворов $Th(NO_3)_4$ и UCl_4 с Н—ФОД с обратным холодильником до 80° С в течение 4 *час.* Разделение проводили на стеклянной колонке (200×0,4 *см*) с 0,3% силикона QF-1 на стеклянных шариках (60—80 меш) при 170° С с применением пламенно-ионизационного детектора. Образующийся в тех же условиях хелат уранила состава $UO_2(ФОД)_2$ оказался нестабильным и разлагался за несколько часов.

Сик и сотр. [108] исследовали летучесть и хроматографическое поведение разнолигандных хелатов уранила и тория(IV) с ФОД, ТФА, ГФА и нейтральными донорами — ДБСО, ТБФ и ТБФО состава ThL_4X и UO_2L_2X, где L — анион β-дикетона, а X — нейтральный донор.

Комплексы получали следующим образом. 2,5 миллимоля (1 *г*) ацетата уранила растворяли в 50 *мл* воды, добавляли 100 *мл* гексана, содержащего 5 миллимолей β-дикетона и 5 миллимолей ДБСО, и встряхивали в течение 10 *мин.* Отделяли гексановую фазу, упаривали приблизительно до $^1/_4$ первоначального объема, отфильтровывали выпавшие кристаллы и сушили их на воздухе. Таким же способом получали хелаты тория, с той разницей, что соотношение Th : β-дикетон : ДБСО брали равным 1 : 4 : 1. Все полученные хелаты, кроме трифторацетилацетонатов, возгонялись в вакууме без остатка.

Авторы разработали экстракционно-хроматографический метод определения тория и урана в растворах.

К пробе объемом 2 *мл*, содержащей уранил и торий(IV) (рН 3—4,5), добавляли 2 *мл* бензола, содержащего 5-кратный (по отношению к содержанию урана и тория в пробе) избыток β-дикетона и 2-кратный избыток ДБСО.

Встряхивали в течение нескольких минут, отделяли бензольную фазу и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка из нержавеющей стали (40×0,6 *см*), насадка — 17,8% силикона QF-1 на хромосорбе W (100—120 меш). Колонку продували гелием в течение ночи при 245° С. Разделение начинали при 192° С, после выхода пика хелата тория температуру повышали до 210° С. Разделение заканчивалось за 17 *мин*.

При содержании урана и тория в растворе 5—35 *мг/мл* ошибка определения не превышала 10 отн. % (обычно 3—7%), предельное разбавление при применении катарометра — 0,6 *мг/мл* для урана и 0,4 *мг/мл* для тория.

Опубликован ряд работ японских авторов по газовой хроматографии хелатов тория(IV) [20, 24, 46, 109] и урана (IV) [20, 46] с ТФА, а также разнолигандного хелата тория (IV) с ТФА и ТБФ [110] с применением газа-носителя, содержащего пары трифторацетилацетона (см. главу V), и показано, что в этих условиях элюирование хелатов значительно улучшается. Разделение проводили на колонке (150×0,4 *см*) с 0,5% силикона XE-60 на газохроме CLH (80—100 меш) при 180° С, температуре испарителя 310° С и при использовании газа-носителя (гелия), насыщенного трифторацетилацетоном при 30° С (детектор — катарометр). Показана возможность количественного экстракционно-хроматографического определения тория в растворах в виде $Th(ТФА)_4 \cdot ТБФ$ [110].

Свайн и Керакер [111] синтезировали летучие хелаты урана(IV), тория (IV), нептуния(IV) и плутония(IV) с ДПМ и ФОД и показали методом масс-спектрометрии, что все эти соединения способны при нагревании переходить в газовую фазу без разложения. Давыдов и сотр. [112, 113] исследовали летучесть и фракционную сублимацию разнолигандных хелатов америция и кюрия с ТФА, ГФА, ПТА и нейтральными донорами — ТБФ и ТОФО. Однако ни в одной из этих работ не было сделано попытки хроматографировать полученные хелаты.

Зварова и Звара [256, 257] и Зварова [258] описали метод разделения хлоридов редкоземельных элементов, актинидов и некоторых других металлов, основанный на образовании летучих комплексов этих соединений с Al_2Cl_6. При пропускании над перечисленными хлоридами металлов тока инертного газа, насыщенного парами Al_2Cl_6 при температурах 138—155° С, образовывались летучие комплексы, которые затем переносились газом-носителем вдоль пустой стеклянной колонки (250×0,1 *см*), нагретой до 100—500° С, и конденсировались в подвижной стеклянной трубке, которую постепенно выдвигали из нагретой зоны. При этом многие соединения давали раздельные зоны конденсации.

Все исследованные элементы были радиоактивными или мечеными радиоизотопами, и контроль за разделением осуществляли радиометрически. Описанный метод нельзя считать хроматографическим в точном смысле слова, поскольку в колонке отсутствовала хроматографическая насадка, и следует рассматривать его

как вариант фракционной возгонки. Тем не менее этот метод представляет интерес с хроматографической точки зрения, поскольку он позволяет разработать новые газохроматографические методики разделения галогенидов металлов. Недавно Рудольф и сотр. [154] осуществили разделение индикаторных количеств хлоридов ниобия, циркония, молибдена, технеция, олова, полония, протактиния, висмута, урана, сурьмы, кадмия, индия, мышьяка, гафния, рения, галлия, осмия и рутения с использованием газа-носителя с добавкой паров хлоридов щелочных металлов, магния, бария или иттрия.

Группа IIIA (Al, Ga, In, Tl)

Алюминий образует летучие хелаты со многими β-дикетонами. Хроматографические свойства большинства этих соединений позволяют использовать их для газохроматографического определения алюминия в широком диапазоне концентраций. В частности, в виде трифторацетилацетоната алюминий можно определять в количествах до $9 \cdot 10^{-13}$ *г* [4].

Благодаря хорошим хроматографическим свойствам комплексы алюминия часто использовались в работах по газовой хроматографии хелатов металлов, посвященных изучению летучести и общих закономерностей хроматографического поведения соединений с различными лигандами [3, 12, 14, 15, 17, 19, 20, 21, 24, 26, 42, 46, 109, 114—118]. Одновременно появлялись работы по практическому применению газовой хроматографии β-дикетонатов алюминия для количественного определения алюминия в различных объектах. Первые работы по количественному газохроматографическому определению алюминия рассмотрены в книге Мошьера и Сиверса [42]. Морие и Свит [119] описали определение алюминия и железа в сплавах в виде трифторацетилацетонатов экстракционно-хроматографическим методом при содержании алюминия 0,5%. Ошибка определения не превышала 0,8 отн.%. Разделение проводили на стеклянной колонке длиной 100 *см*, наружным диаметром 0,7 *см* с 0,5% силикона DC-550 на силанизированных стеклянных шариках при 128° С. Генти и сотр. [120] разработали метод газохроматографического определения следов алюминия и хрома в уране.

Пробу металлического урана (около 1 *г*) растворяли в 0,1 *N* азотной кислоте, добавляли 15 *мл* буферного раствора (смесь двух объемов 2 *М* ацетата натрия с одним объемом 1 *М* уксусной кислоты) и трижды экстрагировали порциями по 5 *мл* 0,1 *М* раствора Н—ТФА в бензоле. Продолжительность каждой экстракции 30 *мин*. Органические фазы объединяли, добавляли 20 *мл* 0,01 *М* раствора аммиака, встряхивали в течение 15 *мин*, отделяли органическую фазу и доводили объем бензолом до 25 *мл*. 2—3 *мкл* полученного раствора анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка стеклянная (90×0,2 *см*), насадка — 0,2% силиконового масла DC-710 на силанизированных стеклянных шариках (60—80 меш), скорость газа-носителя (азот) 30 *мл/мин*, температура колонки 115° С, узла ввода пробы 135° С, детектора (ЭЗД) 180° С.

Описанным методом удавалось определять алюминий и хром при содержании их в пробе до $1 \cdot 10^{-5}$%. Было найдено, что медь и галлий также экстрагируются в виде трифторацетилацетонатов, но предел их обнаружения значительно выше (для галлия примерно в 2000 раз) вследствие сорбции этих хелатов в колонке.

Следы алюминия определяли газохроматографически в виде трифторацетилацетоната также в биологических объектах [121], морской и пресной воде [122] и техническом цинке [27] (см. с. 72).

В работе [4] для определения следов алюминия в полиэтилене в виде $Al(ПТА)_3$ была использована другая методика, основанная на прямом взаимодействии соединений алюминия с Н—ПТА в неводной среде.

Навеску полиэтилена (50 *мг*) помещали в кварцевую мерную колбу на 25 *мл*, добавляли 4 *мл* 1,5%-ного раствора Н—ПТА в толуоле, нагревали до 110° С, перемешивали и выдерживали при этой температуре в течение 1 *час*. Затем добавляли 10 *мл* толуола, перемешивали, охлаждали до комнатной температуры и доводили объем раствора толуолом до 25 *мл*. Раствор переносили в колбу на 100 *мл*, приливали 25 *мл* 0,5 *N* водного раствора NaOH и встряхивали 25 *мин* для удаления избытка Н—ПТА. Отделяли органическую фазу, гель полимера удаляли центрифугированием и анализировали толуольный раствор на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка фторопластовая (30×0,4 *см*), насадка — 5% силикона SE-54 на хроматоне N AW DMCS (80—100 меш), температура колонки 120° С, испарителя 180° С, детектора (ЭЗД) 170° С, скорость газа-носителя (азот) 40 *мл/мин*. Чувствительность определения $2{,}5 \cdot 10^{-5}$% алюминия в полиэтилене, стандартное отклонение ±15%, продолжительность анализа 1,5 *час*.

Методика определения микрограммовых количеств алюминия и меди в стандартных образцах описана в разделе, посвященном группе IB.

Описана также газовая хроматография трифторацетилацетоната алюминия с применением газа-носителя, содержащего пары лиганда [26, 27, 46], с использованием микроволнового плазменного детектора.

Белчер и сотр. [123] описали препаративное разделение ряда β-дикетонатов алюминия, хрома и железа в количествах до 0,1 *г*. Наилучшие результаты были достигнуты при разделении пивалоилтрифторацетилацетонатов металлов.

Следует отметить, что, несмотря на хорошие хроматографические свойства β-дикетонатов алюминия, они тем не менее проявляют признаки аномального поведения в хроматографической колонке; в частности, наблюдается эффект насыщения колонки [4, 124] и вытеснение сорбированного хелата алюминия другими хелатами [124]. Нелинейность калибровочной кривой при хроматографировании малых количеств β-дикетонов алюминия обычно не наблюдается.

Браун и Маздиясни [125] исследовали газохроматографическое поведение изопропилоксида алюминия (а также ряда изопропил- и амилоксидов кремния, германия, титана, циркония и гафния). Авторам удалось разделить изопропилоксиды кремния, германия, титана и алюминия на тефлоновой колонке (31×0,6 *см*) с 1% апие-

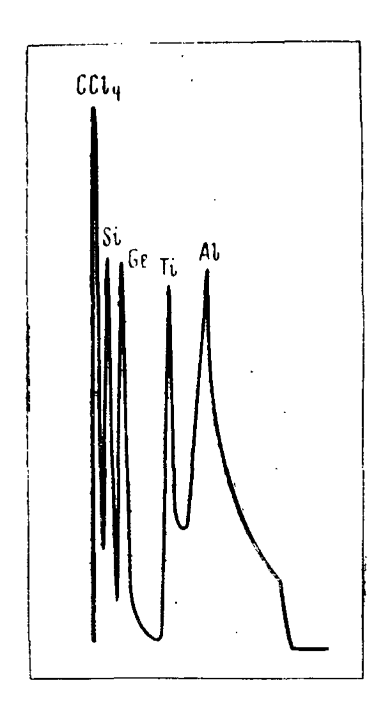
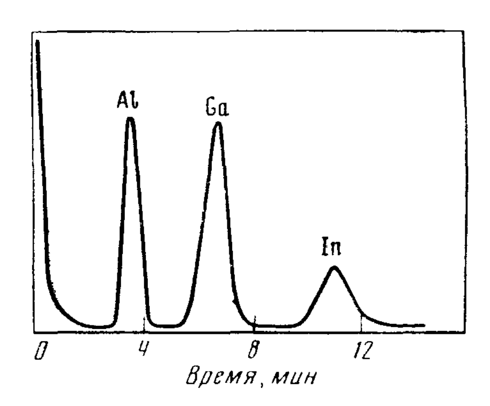


Рис. VII.9. Разделение изопропилоксидов кремния, германия, титана и алюминия [125]

Времена удерживания, *сек*: Si — 45; Ge — 105; Ti — 225; Al — 405

Рис. VII.10. Разделение трифторацетилацетонатов алюминия, галлия и индия [127]



зона L на хромосорбе W (60—80 меш) при программировании температуры от 60 до 150° С со скоростью 15 *град/мин* (рис. VII.9). Однако эта работа носит качественный характер.

Галлий и индий. Все работы по газовой хроматографии летучих хелатов этих металлов посвящены исключительно β-дикетонатам. В большинстве случаев авторы исследовали трифторацетилацетонаты галлия и индия [15, 17, 19, 24, 26, 126—128]. Отдельные работы посвящены изучению гексафторацетилацетонатов [14], бензоил- и теноилтрифторацетонатов [16] и комплексов с рядом других β-дикетонов [115].

По-видимому, даже обладающие наилучшими хроматографическими свойствами трифторацетилацетонаты галлия и индия все же проявляют признаки аномального поведения в колонке [26, 120]. Поэтому разработанные до сих пор методы количественного определения этих металлов методом газовой хроматографии пригодны только для определения относительно больших (микрограммовых) количеств.

Первые работы в этом направлении выполнены Шварбергом и сотр. [126]. Морие и Свит [127] подробно исследовали условия экстракции ионов Ga^{3+}, In^{3+} и Al^{3+} бензольным раствором Н—ТФА и нашли, что алюминий и галлий экстрагируются полностью при pH 3 и выше, а индий — при pH 5 и выше. Экстракция заканчивается приблизительно через 140 *мин*. В работе приведена хроматограмма хелатов алюминия, галлия и индия, полученная на силанизированной стеклянной колонке (100×0,7 *см*) с 0,5% силикона DC-550 на силанизированных стеклянных шариках (60—80 меш) при 128° С, температуре узла ввода пробы 135° С и детектора (ка-

тарометра) 150° С (рис. VII.10). Исследована также возможность количественного определения перечисленных элементов и найдено, что точность определения алюминия, галлия и индия составляет 2—5 отн.%.

По утверждению Дегнелла и сотр. [22], им удалось определять галлий в виде трифторацетилацетоната с помощью микроволнового плазменного детектора с порогом чувствительности $2{,}7 \cdot 10^{-12}$ *г* (см. сноску на с. 71).

Таллий. Летучие β-дикетонаты таллия исследованы мало. Шварберг и сотр. [126] опубликовали хроматограмму разделения трифторацетилацетонатов таллия, бериллия, алюминия, галлия и индия, которая затем была воспроизведена в книгах Мошьера и Сиверса [42], Анваера и Другова [129] и в некоторых обзорах. На этой хроматограмме хелату таллия приписан пик, выходящий раньше алюминия и даже раньше бериллия. Соединение таллия не было охарактеризовано, поэтому неясно, идет ли речь о хелате таллия(III) или таллия(I). Однако, по-видимому, это не может быть хелат таллия(III), поскольку на основании известных закономерностей (увеличение времени удерживания β-дикетонатов с увеличением радиуса иона металла в ряду близких по свойствам элементов) следует ожидать выхода пика $Tl(ТФА)_3$ позже пиков трифторацетилацетонатов галлия и индия. Что касается таллия(I), то можно ожидать, что хелат этого иона с ТФА должен обладать свойствами, близкими к хелатам щелочных металлов, в частности невысокой летучестью. И в этом случае крайне маловероятно, чтобы это соединение выходило на хроматограмме раньше хелата бериллия(II).

Позднее [130] было показано, что пик, приписанный авторами работы [126] соединению таллия, по-видимому, принадлежит 4-амино-1,1,1-трифторпентен-3-ону-2, образующемуся из аммонийной соли трифторацетилацетона [2]. Синтезированные в работе [130] комплексы таллия(I) и таллия(III) с ФОД и ПТА действительно обладали невысокой летучестью. Синтезировать хелаты таллия с Н-ТФА не удалось. Хелаты таллия(III), как и следовало ожидать, выходили на хроматограмме после хелата индия(III). Хелаты одновалентного таллия удерживались еще сильнее (табл. VII. 2).

При хроматографировании хелатов таллия в стеклянном вкладыше узла ввода пробы не оставалось никакого осадка, однако насадка колонки постепенно слегка темнела, что указывает на некоторое разложение хелатов таллия. Все изученные хелаты таллия удовлетворительно хроматографировались в микрограммовых количествах (рис. VII.11). В случае хелата $Tl(ФОД)_3$ не наблюдалось даже насыщения колонки. Однако при работе с малыми количествами все эти соединения проявляли аномальное поведение (калибровочная кривая шла не в начало координат). Это, по-видимому, препятствует их использованию для определения микроколичеств таллия.

[2] Эта соль применялась авторами для синтеза хелата таллия.

Таблица VII.2. Индексы удерживания * хелатов алюминия, галлия, индия и таллия [130]

Хелат	Индекс удерживания	Хелат	Индекс удерживания
Al(ФОД)$_3$	1516	Tl(ФОД)$_3$	1800
Ga(ФОД)$_3$	1554	TlФОД	1970
In(ФОД)$_3$	1610		

* Колонка стеклянная (70 × 0,4 *см*), насадка — 5% DC-550 на хроматоне N AW DMCS, температура колонки 160° С.

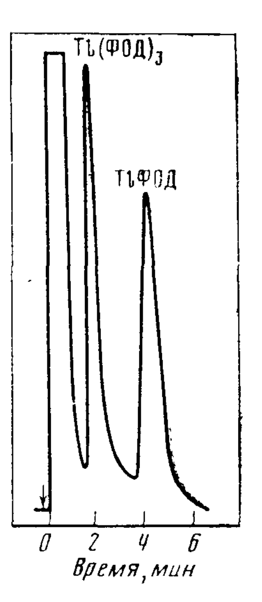


Рис. VII.11. Разделение гептафтордиметилоктандионатов таллия(III) и таллия(I) [130]

Колонка стеклянная (75×0,4 *см*); насадка — 5% силикона DC-550 на хроматоне N AW DMCS; температура колонки 170° С, узла ввода пробы 240° С; скорость газа-носителя (азот) 50 *мл/мин*; детектор — пламенно-ионизационный

Бок и Монержан [131] описали количественное газохроматографическое определение таллия(I) в водных растворах в виде циклопентадиенилталлия $Tl(C_5H_5)$.

25 *мл* раствора, содержащего около 25 *мг* Tl^+, Cu_2^{2+}, Ag^+ и Hg_2^{2+}, доводили до концентрации 2 *N* по KOH и экстрагировали равным объемом 1%-ного раствора циклопентадиена в хлористом метилене в присутствии 2%-ного раствора KCN. Затем отделяли органическую фазу и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка размером 200×0,4 *см*, насадка — стерхамол, пропитанный силиконовым маслом DC-550, температура колонки 170° С, детектор — катарометр. Метод позволял определять около 1 *мкг* Tl^+ в 2 *мкл* раствора.

В описанных условиях Cu_2^{2+}, Ag^+ и Hg_2^{2+} не мешали определению. Таллий(III) хроматографировали также в виде летучего фенильного производного [88].

Группа IVB (Ti, Zr, Hf)

Титан. До настоящего времени опубликована единственная работа, которую можно отнести к исследованиям по газовой хроматографии летучих комплексов титана [42, с. 119]. Авторы разделяли газохроматографически тетрахлорид титана и хлорсодержащие гексафторацетилацетонаты титана, ниобия и тантала состава $TiCl_2$(ГФА)$_2$, $TaCl_3$(ГФА)$_2$ и $NbCl_4$(ГФА). Однако ввиду легкой гидролизуемости этих соединений их трудно использовать для целей практического анализа. Титан(III) образует с β-дикетонами интенсивно окрашенные комплексы. Некоторые из них возгоняются в вакууме, однако на воздухе они очень быстро окисляются. Попытки хроматографировать комплексы титана(III) с ТФА и ФОД, проведенные нами, не дали положительных результатов.

Описан ацетилацетонат титана(IV) [42, с. 160], однако нет сведений о его летучести.

Существует обширная литература по газовой хроматографии тетрахлорида титана [132—148]. В частности, описан метод количественного определения микрограммовых количеств титана в окислах в виде $TiCl_4$ [140].

Пробы боксита, содержащего около 3% TiO_2 (2,5—4,5 *мг*), помещали в стеклянные ампулы, предварительно высушенные при 140° С. В каждую ампулу вводили 0,06 *мг* Al_2O_3, высушенного при 450° С, 7 *мкл* CCl_4 и запаивали, после чего помещали в стальные трубки для защиты от возможного взрыва и выдерживали при 450° С в течение 2 *час*. При этом двуокись титана превращалась в тетрахлорид по реакции

$$TiO_2 + 2CCl_4 \longrightarrow TiCl_4 + 2COCl_2.$$

Затем ампулы охлаждали и вводили в специальный узел ввода газового хроматографа, приспособленный для раздавливания стеклянных ампул.

Условия разделения. Колонка из нержавеющей стали (30×0,6 *см*), насадка — 15% гистовакса (парафин с температурой плавления 56—58° С) на твердом носителе газ-пак F (диатомитовый носитель, покрытый пленкой тефлона) (60—80 меш), температура колонки 77° С, узла ввода пробы 160° С, детектора (катарометра) 210° С, скорость газа-носителя (гелий) 63 *мл/мин*. Гелий предварительно сушили над P_2O_5.

В указанных условиях пик тетрахлорида титана выходил через 4 *мин*. При содержании TiO_2 в пробе в интервале 0,07—0,12 *мг* ошибка определения в среднем составляла 1,1 отн.%. Предел обнаружения 5 *мкг* TiO_2. Алюминий, кремний, железо, кальций, цирконий, гафний, фосфор, хром, сера, ванадий, магний, барий, марганец, калий, натрий, ниобий, тантал не мешали определению. В присутствии олова пик $SnCl_4$ выходил раньше пика $TiCl_4$ (рис. VII.12). Попытки использовать ЭЗД для определения меньших количеств титана не дали положительных результатов из-за присутствия в пробе большого избытка CCl_4, который в этом случае сильно мешал определению.

В работе [125] исследовано газохроматографическое поведение и приведены хроматограммы некоторых летучих алкоксидов алюминия (см. группу IIIA), титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Однако, по-видимому, вследствие трудности синтеза эти соединения мало пригодны для использования в количественном анализе. Кроме того, разделить алкоксиды циркония и гафния авторам не удалось.

Цирконий и гафний имеют близкие химические свойства. Радиусы ионов Zr(IV) и Hf(IV) почти одинаковы (соответственно 0,79 и 0,78 Å), поэтому разделить их соединения газохроматографически трудно. Эти ионы образуют комплексы с β-дикетонами, в частности с АА, ТФА и ГФА, однако хроматографические свойства их, по-видимому, далеки от идеальных. Во всех опубликованных работах отмечается склонность этих комплексов к разложению [24, 91, 149—152]. До сих пор еще никому не удалось разделить β-дикетонаты циркония и гафния газохроматографически.

Авторы работы [151] получили гексафторацетилацетонаты циркония(IV) и гафния(IV) по реакции тетрахлоридов этих элементов с Н—ГФА в безводном CCl_4. Полученные комплексы чистили суб-

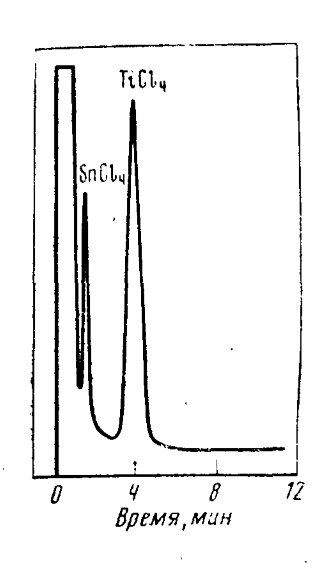


Рис. VII.12. Разделение тетрахлоридов олова и титана [140]

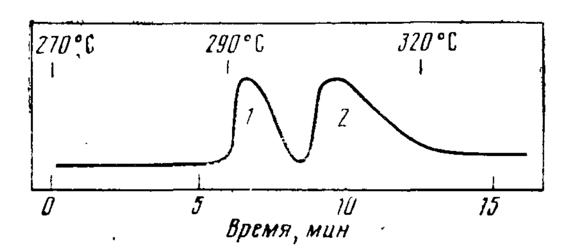


Рис. VII.13. Разделение тетрахлоридов гафния (*1*) и циркония (*2*) [141]

Колонка пирексовая (250×0,8 *см*); насадка — графит высокой частоты (0,4—0,5 *мм*); температура программируется от 270 до 320° С; детектор — катарометр из пирекса с платиновыми нитями

лимацией в вакууме при комнатной температуре. Разделение проводили на колонке из тефлона (30×0,6 *см*), содержащей 5% апиезона L на твердом носителе газ-пак F (60—80 меш). Температура колонки 70° С, узла ввода пробы 110° С, детектора (катарометра) 108° С, скорость газа-носителя (гелий) 60 *мл/мин*. Хелаты вводили в виде раствора в четыреххлористом углероде.

После ввода серии проб в узле ввода хроматографа образовывался небольшой белый осадок. Было замечено также, что хелаты изменялись под действием атмосферной влаги.

В указанных условиях времена удерживания хелатов циркония и гафния при вводе индивидуальных соединений несколько различались (2 *мин* 7 *сек* для $Zr(ГФА)_4$, 3 *мин* 4 *сек* для $Hf(ГФА)_4$), однако при вводе смеси хелатов получался один пик с промежуточным временем удерживания.

Выше уже упоминалось о работе [125], посвященной газовой хроматографии алкоксидов циркония и гафния. Опубликовано несколько работ по газовой хроматографии хлоридов циркония(IV) и гафния(IV) [138, 141, 153, 154]. Интересно, что газохроматографическое разделение циркония и гафния в виде хлоридов осуществляется значительно легче [141, 153] (рис. VII.13). Однако ни одной методики количественного газохроматографического определения циркония и гафния не описано.

Группа IVA (Sn, Pb)

Олово образует комплексы с β-дикетонами [42, с. 161], однако мы не нашли в литературе сведений о газовой хроматографии этих соединений. Опубликовано много работ, посвященных газовой хроматографии галогенидов олова(IV) [133, 136—139, 141—143, 145—148, 155—161]. Разработаны методики количественного газохроматографического определения микрограммовых количеств олова в виде тетрахлорида [137, 155, 157].

Определение олова в сплавах цирконий — олово (циркалой) [157]. Пробу весом 15—40 *мг* помещали в трубку из пирекса (10×0,5 *см*), соединенную последовательно с никелевой камерой большего диаметра (4×1,5 *см*) и U-образной ловушкой, заполненной стеклянными шариками и охлажденной до 230° С. В камеру помещали тампон из стеклянной ваты. Через систему пропускали ток сухого хлора и нагревали трубку до красного каления газовой горелкой. Реакция хлорирования заканчивалась за несколько минут, при этом образовавшийся тетрахлорид олова удерживался в ловушке, а хлорид циркония задерживался тампоном из стеклянной ваты. По окончании реакции систему продували в течение 5 *мин* током сухого аргона, затем ловушку герметизировали, подключали к газовому хроматографу, нагревали электрической печью до 300° С и выдували из нее аргоном испарившийся тетрахлорид олова в хроматографическую колонку.

Условия разделения. Колонка никелевая (306×0,475 *см*), насадка — 10% вольталефа 10 S на вольталефе 300 CHR (0,2—0,4 *мм*) (оба материала представляют собой полимеры на основе трифтормонохлорэтилена), температура колонки 108° С, узла ввода пробы 153° С, детектора (катарометра с вольфрамовыми нитями) 145° С, скорость газа-носителя (аргон) 60 *мл/мин.*

При содержании олова в пробе около 1—2% ошибка определения не превышала 7 отн. % (в большинстве случаев 2 — 4 отн. %), предел обнаружения 4 *мкг* олова.

Описана газовая хроматография фенильного производного олова [88]. Олово определяли газохроматографически также в виде летучего гидрида наряду с гидридами элементов VA группы [162, 163] (см. группу VA).

Свинец. Белчер и сотр. [164] подробно исследовали летучесть и хроматографическое поведение комплексов свинца(II) с ПТА, ПГА и ФОД и нашли, что даже при применении наилучшей жидкой фазы (апиезона L) в колонке наблюдаются сильные сорбционные эффекты, хотя термически полученные хелаты достаточно прочны (разложение не превышало 3%). Во всех случаях пики хелатов получались с большими «хвостами». При уменьшении хроматографируемого количества хелата форма пика ухудшалась. Использовать эти хелаты для количественного анализа авторы не пытались.

Аракава и Таникава [14] синтезировали в числе ряда хелатов металлов безводный гексафторацетилацетонат свинца(II). Однако, по-видимому, авторам не удалось получить удовлетворительную хроматограмму этого комплекса. Белчер и сотр. [165] синтезировали хелаты свинца(II) с монотиотрифторацетилацетоном, однако он оказался термически неустойчивым.

Значительно лучшие результаты получены при газовой хроматографии простых и фторированных диэтилдитиокарбаминатов свинца(II). Правда, Кардуэлл и сотр. [39] утверждают, что диэтилдитиокарбаминат свинца при хроматографии частично разлагается. Тем не менее Масарик и сотр. [72] и Тавларидис и Нееб [74] считают, что этот комплекс вполне пригоден для целей количественного анализа.

Определение свинца, меди, кадмия, никеля и цинка в водных растворах [74]. 100 *мл* раствора, содержащего перечисленные металлы в концентрациях 10^{-4}—10^{-6}%, встряхивали несколько минут с 5 *мл* хлороформа для насыщения раствора этим раствори-

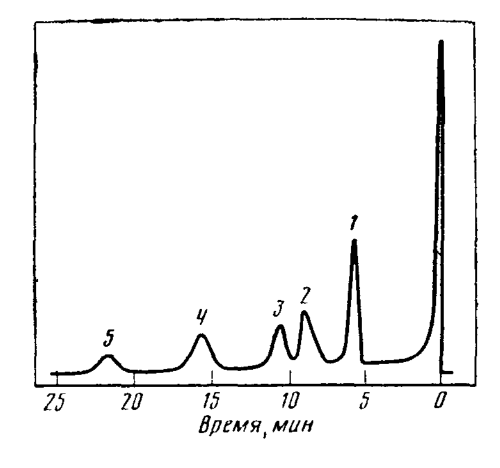


Рис. VII.14. Газохроматографическое разделение диэтилдитиокарбаминатов ряда двухвалентных металлов [74]

1 — Zn; *2* — Cd; *3* — Cu; *4* — Ni; *5* — Pb

телем, затем отбрасывали хлороформный слой, добавляли к пробе раствор, содержащий 10-кратный (по отношению к металлу) избыток диэтилдитиокарбамината натрия, перемешивали и трижды экстрагировали порциями по 1 *мл* хлороформа. Хлороформные фракции объединяли, фильтровали через сухой бумажный фильтр и упаривали до 1 *мл* (при концентрации металла меньше 10^{-5}% — до 0,1 *мл*), после чего отбирали пробу и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. 1. Колонка стеклянная (60×0,25 *см*), насадка — 3% силикона OV-25 на хромосорбе W, температура колонки 240° С, узла ввода пробы 265° С, скорость газа-носителя (азот) 30 *мл/мин*, детектор — пламенно-ионизационный (рис. VII.14).

2. Колонка стеклянная (90×0,2 *см*), насадка — 5% силикона SE-30 на хромосорбе Q, температура колонки 240° С, узла ввода 250° С, скорость газа-носителя (азот) 25 *мл/мин*, детектор — пламенно-ионизационный.

При применении в качестве хелатообразователя ди(трифторэтил)дитиокарбамината удавалось определять также сурьму и висмут (см. рис. VII.24).

Ахмат и Азиз [75] хроматографировали диэтилдитиокарбаминаты свинца, цинка, кадмия, никеля и ртути на стеклянной колонке (120×0,2 *см*) с 3% силикона SE-30 на варапорте-30 при 230—270° С и установили, что при применении электронно-захватного детектора с ^{63}Ni предел обнаружения хелата свинца достигает 8—10 *нг*.

Клейнманн и Нееб [75а] описали газовую хроматографию хелата свинца (а также кобальта, цинка, кадмия и никеля) с диэтилдитиофосфинатом состава $[(C_2H_5)_2PS_2]M$. Им удалось получить удовлетворительные хроматограммы этих хелатов на колонке (78×0,3 *см*) с 3% силикона OV-17 на хромосорбе W AW DMCS при 220° С. Судя по приведенной в статье калибровочной кривой, этим методом можно определять до 10^{-8} *г* хелата в пробе (см. группу IIB).

Группа VB (V, Nb, Ta)

Ванадий. Мошьер и Сиверс [42] указали на возможность газохроматографического определения ванадия в виде летучего трифторацетилацетоната ванадила, а Жакело и Тома [166, 167] описали хроматографические свойства этого комплекса. Однако

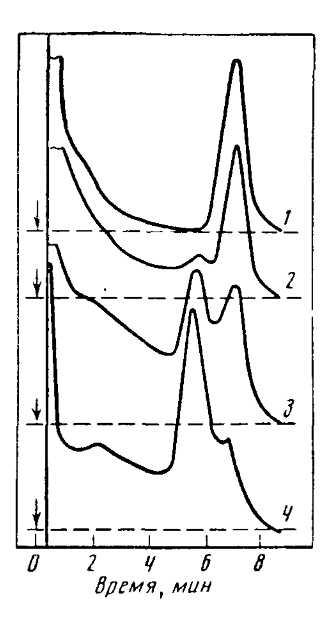


Рис. VII.15. Газохроматографическое поведение $VO(ФОД)_2$ [168]

Колонка (70×0,4 *см*) с 5% силикона SE-30 на хроматоне N AW DMCS (0,20—0,25 *мм*); температура колонки 130° С; пробы — 2 *мкл* 5%-ного раствора $VO(ФОД)_2$ в толуоле; приведены хроматограммы первого (*1*), пятого (*2*), пятнадцатого (*3*) и двадцать пятого (*4*) ввода пробы; на первой хроматограмме основной пик соответствует $V(ФОД)_3$, на четвертой — $VO(ФОД)_2$

авторам удалось получить удовлетворительную хроматограмму хелата ванадила, только применив прием, редко используемый в хроматографии простых смесей — ступенчатое программирование температуры. Это, по-видимому, указывает на малоудовлетворительные хроматографические свойства комплекса. Судя по всему, аналогичные результаты были получены и при изучении газохроматографического поведения комплекса ванадила с теноилтрифторацетоном [21]. Проведенные позднее подробные исследования показали, что поведение β-дикетонатов ванадия в хроматографической колонке весьма сложно, так как, помимо обычных аномальных эффектов (насыщение колонки, нелинейность калибровочной кривой), в процессе хроматографирования происходит частичное восстановление ванадия(IV) до ванадия(III) с образованием соответствующего комплекса [168, 169] (рис. VII.15).

β-Дикетонаты ванадия(III) обладают лучшими хроматографическими свойствами. Особенно хорошие результаты были получены с хелатом $V(ФОД)_3$, который практически не проявляет аномального поведения в колонке. В этом случае удавалось определить в пробе нанограммовые количества ванадия. Разработан метод количественного газохроматографического определения ванадия в виде $V(ФОД)_3$ в сталях, сплавах, полимерах и комплексных соединениях [169, 170]. Ниже в качестве примера приведена методика определения следов ванадия в полиэтилене, полученном с применением ванадиевого катализатора.

Навеску полимера (10—50 *мг*), содержащего ванадий(III), ванадий(IV) или ванадий(V), помещали в мерную колбу на 10 *мл*, приливали 5 *мл* гептана или ксилола и добавляли Н—ФОД в 20—30-кратном избытке по отношению к предполагаемому количеству ванадия. Добавляли 20—30 *мг* цинковой пыли и нагревали реакционную смесь 30 *мин* на водяной бане, затем охлаждали до комнатной температуры и доводили растворителем до метки. 1 *мл* раствора после отделения выпавшего геля полимера (центрифугированием или филь-

трованием) переносили в пробирку и дважды промывали по 15 *мин* порциями по 4 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH для удаления избытка Н—ФОД (при работе с пламенно-ионизационным детектором последняя операция не обязательна). Затем отбирали шприцем 2 *мкл* раствора и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка стеклянная (70×0,4 см), насадка — 5% силикона СКТФТ-50 на хроматоне N AW DMCS (80—100 меш), температура колонки 120° С, испарителя и детектора (ЭЗД) 170° С, скорость газа-носителя (азот) 40 *мл/мин*. При навеске полимера 50 *мг* можно было определить до $1 \cdot 10^{-4}$% ванадия в полимере. Стандартное отклонение составляло ±5%.

По утверждению Дегнелла и сотр. [22], им удалось определить ванадий с пределом обнаружения $8{,}5 \times 10^{-12}$ *г* в пробе в виде $VO(ТФА)_2$ с применением микроволнового плазменного детектора (см. сноску на с. 71).

Дилли и Патсалидес [171] синтезировали комплексы ванадила с рядом тетрадентатных β-кетоаминов и подробно изучили их газохроматографическое поведение. Были исследованы хелаты ванадила со следующими β-кетоаминами (обозначения см. в табл. III.4): H_2(энАA_2), H_2(иппАA_2), H_2(энАПM_2), H_2(иппАПM_2), H_2(энИБM_2), H_2(энТФA_2) и H_2(иппТФA_2).

Разделение проводили на стеклянной колонке (90×0,6 *см*), содержащей 3% силикона SE-30 на хромосорбе-750. Колонку предварительно продували при 220° С в течение двух дней, затем снижали температуру до 180° С, вводили 400 *мкл* силанизирующей смеси и снова продували при 220° С в течение суток. Температура колонки при разделении 200° С, узла ввода пробы 210° С, детектора (пламенно-ионизационный) 210° С, скорость газа-носителя (азот) 35 *мл/мин*. Нефторированные хелаты вводили в виде раствора в дихлорэтане, фторированные — в ацетонитриле или в смеси ацетонитрила с дихлорэтаном. Наилучшие результаты были получены с хелатом VO(иппАПM_2) (предел обнаружения 0,8 *нг* хелата), наихудшие — с VO(енАA_2) (предел обнаружения 20 *нг* хелата). Хелаты ванадила с фторзамещенными лигандами в сравнимых условиях удерживались значительно меньше остальных. Хелаты с разветвленными концевыми группами R_1, наоборот, имели самые большие времена удерживания. Исследования показали, что замена хромосорба-750 на хромосорб W приводит к резкому ухудшению формы пиков хелатов ванадила. Опубликован ряд работ по газовой хроматографии летучих галогенидов и оксигалогенидов ванадия — VCl_4 [136, 145, 146] и $VOCl_3$ [136, 144].

Джувет и Фишер [172] хроматографировали фториды ванадия VF_5 и VOF_3 на тефлоновой колонке (660×0,6 *см*) с 15% Kel-F-10 на хромосорбе Т при температуре 55° С и скорости газа-носителя (гелий) 28 *мл/мин*, однако этим авторам не удалось разработать методику количественного определения ванадия.

Ниобий и тантал. Безводные хлориды ниобия и тантала в отсутствие воды образуют с гексафторацетилацетоном летучие комплексы состава $NbCl_4$(ГФА) и $TaCl_3$(ГФ$A)_2$, которые были разделены газохроматографически на колонке (61×0,4 *см*) с 5% высоковакуумной смазки на хромосорбе W (60—80 меш) при 55—74° С

[42, с. 119]. Комплексы легко гидролизовались, поэтому приходилось принимать специальные меры защиты от влаги. Возможность использования описанных комплексов для количественного анализа не исследована, но, по всей вероятности, они мало пригодны для этой цели. По-видимому, больше никаких летучих комплексов ниобия и тантала с органическими лигандами не описано.

Опубликован ряд работ по газовой хроматографии хлоридов [138, 141, 147, 153, 154, 172—174], фторидов [172, 175] и других галогенидов [147] ниобия и тантала. Однако вопросы количественного определения этих металлов в перечисленных работах не рассматриваются.

Группа VA (As, Sb, Bi)

Мышьяк, по-видимому, не образует комплексов с β-дикетонами. Даутрей и сотр. [255] разработали экстракционно-хроматографический метод раздельного определения неорганического мышьяка и его моно- и диметильных производных в водных растворах в виде комплексов с диэтилдитиокарбаминатом, позволяющий определить соответствующие соединения в концентрациях порядка $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-5}$%. В работах [88, 176, 177] показана возможность газохроматографического определения мышьяка в виде трифениларсина на стеклянной колонке с 5% карбовакса 20 *М* с добавкой терефталевой кислоты. Предел обнаружения составляет $4 \cdot 10^{-10}$ *г* мышьяка (рис. VII.16).

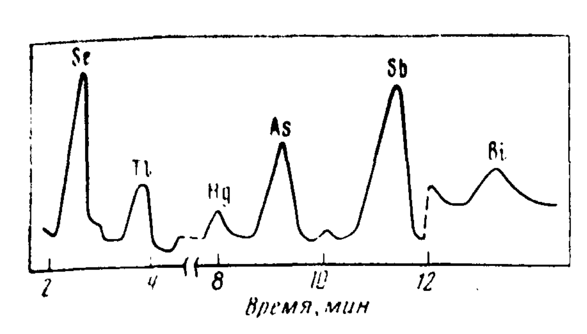
Опубликовано также несколько работ по газовой хроматографии мышьяка в виде галогенидов [137, 156, 176, 178—180], гидридов [162, 163, 181—185] и других соединений [176, 178].

Определение мышьяка, сурьмы, олова и германия из растворов в виде летучих гидридов [163]. Реакцию проводили в колбе на 125 *мл*, снабженной боковым отводом, присоединенным к эластичному резиновому баллону. В колбу вводили 1—5 *мл* раствора пробы, добавляли 3 капли 11 *М* соляной кислоты и обмывали стенки колбы 5—10 *мл* деионизованной воды. Колбу закрывали резиновой пробкой, на которой был укреплен проволочный держатель с таблеткой борогидрида натрия. Таблетку стряхивали в раствор и осторожно помешивали круговым движением колбы. По окончании реакции через пробку отбирали медицинским шприцем 10 *мл* газа из колбы и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка стеклянная, длиной 90 *см*, насадка—порапак Q, температура колонки программируется в интервале 75—120° С (8 *град/мин*), детектор — масс-спектрометрический (рис. VII.17).

В другом варианте этого метода через реакционный сосуд пропускали ток гелия, летучие гидриды вымораживали в спиральной стеклянной ловушке, погруженной в жидкий азот, по окончании реакции ловушку нагревали горячей водой и выдували испарившиеся гидриды в газовый хроматограф.

Авторы подчеркивают, что для достижения хорошей воспроизводимости необходимо строго контролировать условия опыта (масса таблеток борогидрида натрия должна быть одинаковой



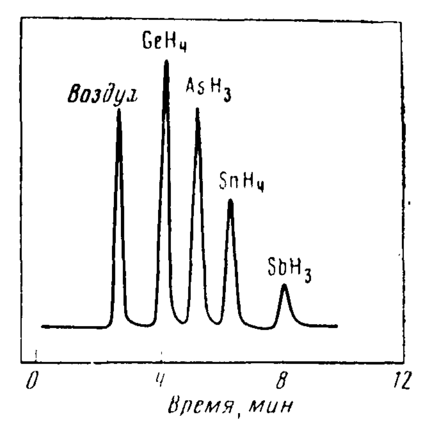


Рис. VII.16. Газохроматографическое разделение фенильных производных ряда элементов [88]

Колонка стеклянная; насадка — 5% карбовакса 20 М с добавкой терефталевой кислоты на твердом носителе газ-хром Q; температура программируется от 180 до 220° С (10 *град/мин*); скорость газа-носителя (азот) 40 *мл/мин*; детектор — пламенно-ионизационный. Пунктиром обозначены места переключения чувствительности прибора

Рис. VII.17. Разделение гидридов мышьяка, сурьмы, германия и олова [163]

в пределах ±2,5%, время проведения реакции для всех проб и калибровочных растворов также должно быть одинаковым). Чувствительность метода иллюстрируется табл. VII.3.

Таблица VII.3. Чувствительность газохроматографического определения элементов IV и V групп в виде гидридов

Гидрид	Метод 1 (без вымораживания)		Метод 2 (с вымораживанием)	
	предел обнаружения, *нг*	предельная концентрация, *мкг/мл*	предел обнаружения, *нг*	предельная концентрация, *мкг/мл*
AsH_3	300	$6\cdot10^{-2}$	10	$2\cdot10^{-3}$
SbH_3	5000	1,0	100	$2\cdot10^{-2}$
GeH_3	250	$5\cdot10^{-2}$	5	$1\cdot10^{-3}$
SnH_4	2500	0,5	50	$1\cdot10^{-2}$

Сурьма. Летучие соединения сурьмы близки к аналогичным соединениям мышьяка. Бóльшая часть работ по газовой хроматографии соединений сурьмы посвящена галогенидам [134, 160, 161, 179, 186—190]. Тавларидис и Нееб [74] описали газовую хроматографию сурьмы(III) наряду с другими элементами в виде ди(трифторэтил)дитиокарбамината на колонке (60×0,25 *см*) с 5% силикона SE-30 на хромосорбе W при 185° С (см. группу VII и рис. VII.24).

Хорошие результаты были получены при хроматографировании сурьмы в виде гидрида [162, 163, 185] (см. «Мышьяк») и $Sb(Ph)_3$ (см. рис. VII.16).

Висмут. Шведт и Рюссел [88] описали газовую хроматографию висмута (наряду с соединениями ряда других элементов) в виде фенильного соединения $Bi(Ph)_3$ (см. рис. VII.16). Однако авторы не исследовали возможность количественного определения висмута. Качественно описано газохроматографическое разделение висмута в виде хлорида [154] и комплекса с ди(трифторэтил)дитиокарбаминатом [74] (см. рис. VII.24).

Летучий гидрид висмута непригоден для газовой хроматографии вследствие его нестабильности [163]. Соколов и Вакин [191] разработали метод прямого газохроматографического определения висмута в сплавах на колонке из нержавеющей стали (30×0,8 *см*) с активированным углем СКТ (1—2 *мм*) при 1250° С с применением диафрагменного детектора. Метод позволяет определять до 0,2% висмута в сплавах.

Группа VIB (Cr, Mo, W)

Хром. Хелаты хрома(III) с большинством исследованных β-дикетонов отличаются большой прочностью. Многие летучие β-дикетонаты хрома обладают прекрасными хроматографическими качествами. Это в особенности относится к хелатам хрома с ТФА, ГФА и даже с ацетилацетоном [42].

Юден и Дженкинс [124] нашли, что β-дикетонаты хрома с АА, ДПМ и рядом фторированных β-дикетонов проявляют весьма небольшую тенденцию к сорбции в хроматографических колонках и этим выгодно отличаются от хелатов алюминия и железа с теми же лигандами. Неудивительно, что β-дикетонаты хрома нашли применение для практического определения этого металла уже в ранних работах по газовой хроматографии хелатов металлов [42]. К настоящему времени список этих работ значительно увеличился. Хелаты хрома наряду с хелатами алюминия, бериллия и меди часто использовались для испытания чувствительности детекторов и изучения различных газохроматографических закономерностей [3, 14—18, 21, 22, 24, 26, 46, 48, 70, 94, 99, 114, 115, 124, 128, 192—202]. Помимо этого, опубликован ряд работ по газохроматографическому определению следов хрома в различных объектах [5, 120, 203—214].

Предел обнаружения хрома в виде трифторацетилацетоната с применением электронно-захватного, микроволнового плазменного или масс-спектрометрического детектора достигает 10^{-11} — 10^{-14} *г* [22, 48, 198, 206, 209]. Описано газохроматографическое определение хрома в сталях [5, 42], уране [120], воде и водных растворах [212—214] и биологических объектах [48, 203—211]. Ниже в качестве примера приведена методика определения следовых количеств хрома в плазме крови [206].

Пробу отбирали в пластиковый шприц с алюминиевой иглой. Добавляли 0,2 *мл* смеси конц. H_2SO_4, 60%-ной $HClO_4$ и конц. HNO_3 (объемное отношение 1 : 3 : 3), нагревали с обратным холодильником при 180° С в течение 1 *час*, добавляли одну каплю $HClO_4$ и нагревали еще 5 *мин*. Затем охлаждали

смесь до комнатной температуры, добавляли 0,1 *мл* 0,25 *M* раствора Na_2SO_4 для восстановления хрома до Cr^{3+} и снова нагревали с обратным холодильником в течение 10 *мин*. Охлаждали, нейтрализовали 5 *N* раствором NaOH до pH 3—9, добавляли 0,1 *мл* ацетатного буфера и доводили pH до 5,8—6,1. Приливали 2 *мл* 0,3 *M* раствора Н—ТФА в бензоле, сосуд закрывали тефлоновой пробкой и встряхивали в течение 45 *мин*, поддерживая температуру сосуда равной 70° С. Затем центрифугировали в течение 5 *мин*, удаляли водный слой, к органической фазе добавляли 1 *мл* 2 *N* раствора NaOH и встряхивали 2 *мин*. Отделяли бензольный слой, отбирали шприцем пробу и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка размером 300×0,6 *см*, насадка — 5% силикона QF-1 на силанизированном хромосорбе W (60—80 меш), температура колонки 150° С, газ-носитель — аргон с добавкой 5% метана, детектор — ЭЗД. Чувствительность определения достигала 1 *нг* хрома в 100 *мл* раствора, т. е. около $3 \cdot 10^{-14}$ *г* хрома в пробе. Анализ стандартных растворов показал, что выход хрома в среднем составлял 82%. Определению не мешали As, Pb, Hg, Li, Mn и Sr при содержании их до 50 *мкг*/100 *мл*, Ba, Cu, Ni, Zn — до 100 *мкг*/100 *мл*, K — до 10 *мг-экв/л*, Ca — до 5 *мг-экв/л*, фосфата — до 5 *мг*/ /100 *мл*.

Методика определения хрома (и алюминия) в металлическом уране [120] описана выше (см. группу IIIA).

В литературе нет сведений о существовании пригодных для газовой хроматографии комплексов хрома с лигандами, содержащими донорные атомы серы или азота.

Молибден и вольфрам. Ион молибденила MoO_2^{2+} образует комплексы с рядом β-дикетонов, в частности возгоняющийся комплекс с ацетилацетоном [42, с. 158]. Однако в литературе нет никаких сведений о попытках хроматографировать эти комплексы. Недавно Джембор и Сиверс [215] сообщили о синтезе летучих хелатов молибдена(V) и молибдена(VI) с β-дикетонами, содержащими в качестве концевых групп R_1 заместители CF_3, C_3F_7 или $C(CH_3)_3$, и R_2 — CH_3, $C(CH_3)_3$, тиенил, фурил, C_6H_5 или камфорат. По мнению авторов, эти хелаты могут быть использованы для газовой хроматографии.

Мы не нашли в литературе никаких сведений о летучих комплексах вольфрама с органическими лигандами.

Описано количественное газохроматографическое определение молибдена и вольфрама в виде летучих фторидов [172, 175, 186, 216].

Джувет и Фишер [172] разработали метод газохроматографического определения молибдена и вольфрама в сплавах, карбидах и сульфидах в виде летучих фторидов.

Тонко измельченные пробы в никелевой лодочке помещали в кварцевую трубку и нагревали до 1500° С в токе водорода в течение 15 *мин* для удаления кислорода, затем переносили лодочку в специальный реактор, откачивали до давления меньше 1 *мм* рт. ст., заполняли реактор газообразным фтором под давлением 0,7 *кг/см*^{2} и нагревали лодочку прямым током до темно-красного каления в течение 1 *мин*, после чего немедленно выдували из реактора образовавшиеся летучие фториды в колонку газового хроматографа.

Условия разделения. Колонка из тефлона размером 660×0,6 *см*, насадка — 15% фторированного масла Kel-F-10 на хромосорбе T (40—60 меш), температура узла ввода пробы (реактора) 75° С, температура колонки 75° С, скорость газа-носителя (гелий) 28 *мл/мин*, детектор — катарометр с никелевыми нитями.

Таблица VII.4. Газохроматографическое определение вольфрама и молибдена в сплаве

Элемент	Содержание, %	Найдено, %	Ошибка, отн.%
W	30,9	31,2±0,4	+0,97
Mo	69,0	67,6±1,4	−2,0

Калибровочные графики для обоих элементов были линейными в интервале 0—5 *мг* элемента в пробе. Анализ сплава, содержащего вольфрам и молибден, приведен в табл. VII.4. Пределы обнаружения в работе [172] не указаны, однако, судя по приведенным калибровочным кривым, они составляют около 0,02 *мг* для каждого элемента. В этой же работе аналогичным методом определяли также серу, селен, теллур, уран и рений.

Хроматографировались также хлориды молибдена [136, 154, 189].

Группа VIA (Se, Te)

Селен образует с ацетилацетоном соединение состава $Se(AA)_2$ [42, с. 157], но нет никаких сведений о пригодности этого комплекса для газовой хроматографии.

Однако могут быть количественно синтезированы некоторые селенорганические соединения. Описан синтез и газохроматографическое разделение фенильных производных селена [88] (см. рис. VII.16), а также газовая хроматография метильного производного селена [217]. Разработаны количественные газохроматографические методы определения селена в водных растворах [218—220], металлах, сплавах и рудах [221, 222], серной кислоте [223], теллуре [224] и биологических образцах [225—227] в виде летучих соединений, образующихся при реакции аниона SeO_3^{2-} с 4-нитро-6-фенилендиамином [220, 222—225], 4-хлор-6-фенилендиамином [218], 1,2-диамино-4,5-дихлорбензолом [227] или *п,п*-дихлордифенилхлорэтиленом [221].

Определение селена в растительных материалах [225]. Навеску сухой пробы (0,1—1,0 *г*) помещали в колбу, добавляли 5 *мл* конц. HNO_3, нагревали до 130—140° С и выдерживали при этой температуре до полного разложения (1—1,5 *час*). В случае необходимости добавляли еще 5 *мл* кислоты и повторяли операцию. Затем температуру повышали до 170—180° С и упаривали раствор до 0,1—0,2 *мл*. Остаток оставляли стоять 3 *мин*, затем добавляли 10 *мл* воды и 2 *мл* 1 *М* раствора мочевины, нагревали в течение 10 *мин* на песчаной бане, охлаждали раствор и переносили в делительную воронку.

Сосуд ополаскивали водой (10 *мл*), которую также переносили в ту же делительную воронку. Добавляли 5 *мл* конц. HCl и 5 *мл* толуола, встряхивали в течение 5 *мин* и оставляли стоять 2 *час*. Затем отделяли водную фазу, споласкивали воронку водой (10 *мл*), к объединенному водному раствору добав-

ляли 2 *мл* 1%-ного раствора 4-нитро-6-фенилендиамина в 1 *М* HCl, оставляли стоять 2 *час*, добавляли 1 *мл* толуола и экстрагировали в течение 5 *мин*. Отделяли органическую фазу, промывали 0,2 *М* раствором NaOH (5 *мл*) и 7,5 *М* HCl (2 *мл*), отбирали 5 *мкл* толуольного раствора и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка стеклянная (100×0,4 *см*), насадка — 15% силикона SE-30 на хромосорбе W (60—80 меш), температура колонки 200° С, температура детектора (ЭЗД) 200° С, скорость газа-носителя (азот) 53 *мл/мин* (рис. VII.18).

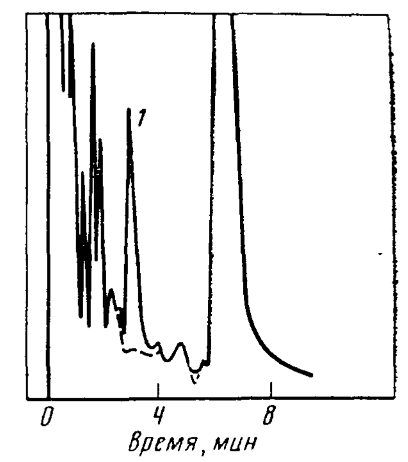


Рис. VII.18. Газохроматографическое определение селена в виде его производного с 4-нитро-6-фенилендиамином [225] (*1* — пик 5-нитропиаселенола)

С помощью ЭЗД можно обнаружить до $5 \cdot 10^{-11}$ *г* селена в 5 *мкл* толуольного раствора [222].

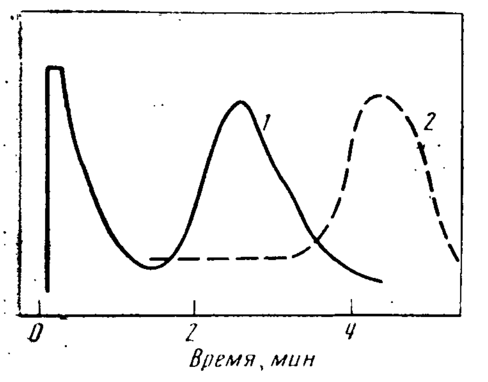
Описано также определение селена в виде летучего гексафторида [172, 228].

Теллур, по-видимому, не образует летучих комплексов с органическими лигандами типа β-дикетонов. Опубликовано всего несколько работ, посвященных газовой хроматографии фенильного производного теллура [88] (см. рис. VII.16) и его летучего гексафторида [172, 228].

Группа VIIB (Mn, Tc, Re)

Марганец образует хелаты с β-дикетонами как в двух-, так и в трехвалентном состоянии. Имеющиеся данные по газовой хроматографии β-дикетонатов марганца противоречивы. С одной стороны, Мошьер и Сиверс [42, с. 134] получили пик трифторацетилацетоната марганца(III) с хорошо воспроизводимым временем удерживания, однако при этом наблюдали частичное разложение комплекса в узле ввода пробы. Таникава и сотр. [15] синтезировали комплекс марганца(II) с тем же лигандом и определили его время удерживания.

С другой стороны, Танака и сотр. [17] утверждают, что трифторацетилацетонат марганца(II) не элюируется из колонки в примерно аналогичных условиях при температурах до 200° С. Аракава и Таникава [14] в числе ряда летучих комплексов синтезировали дигидрат гексафторацетилацетоната марганца(II), однако, по-видимому, не смогли получить удовлетворительной хроматограммы этого комплекса. Мазуренко и сотр. [229] утверждают, что безводные хелаты марганца(II) с ТФА и ГФА малоустойчивы и при нагревании до 100—110° С разлагаются с частичной (20—30%) сублимацией. Этим авторам не удалось получить удовлетворительных хроматограмм простых β-дикетонатов марганца(II), однако при введении в молекулу хелата нейтральных доноров (ДМФ и ТБФО) были получены летучие термостойкие разнолигандные ком-



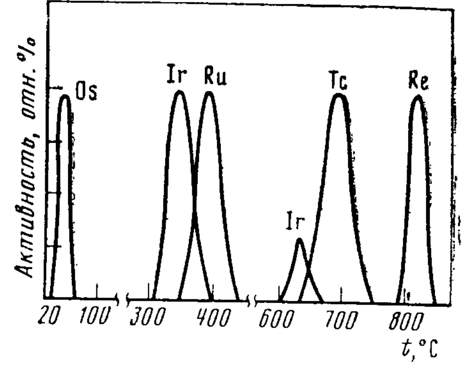


Рис. VII.19. Хроматограммы летучих разнолигандных хелатов марганца(II) [229]

Колонка стеклянная (125×0,4 *см*); насадка — 5% силикона SE-30 на хроматоне N AW; температура колонки 95° С, узла ввода пробы 110° С; детектор — пламенно-ионизационный; *1* — $Mn(ГФА)_2 \cdot 2ДМФ$; *2* — $Mn(ГФА)_2 \cdot 2ТБФО$

Рис. VII.20. Хроматограмма летучих окислов элементов VII и VIII групп [231] (два пика иридия соответствуют окислам IrO_2 и IrO_3)

плексы состава $Mn(ГФА)_2 \cdot 2X$ (где X — ДМФ или ТБФО), которые удовлетворительно хроматографировались (рис. VII.19). К сожалению, в работе не указаны пределы обнаружения исследованных хелатов.

Технеций и рений. В литературе нет сведений о существовании летучих комплексов технеция и рения с органическими лигандами типа β-дикетонов. Опубликовано всего несколько работ, посвященных газовой хроматографии их неорганических соединений — галогенидов, окислов и кислот.

Джувет и Фишер [172] переводили металлический рений в летучие фториды обработкой газообразным фтором при повышенных температурах. При газохроматографическом разделении полученных соединений при 75° С на колонке из тефлона (660×0,6 *см*) с фторированным маслом Kel-F-10 на хромосорбе Т на хроматограмме появлялись два пика, предположительно идентифицированные как $ReOF_5$ и ReF_6. Если порошок рения предварительно прогревали при 1500° С в атмосфере водорода, то пик $ReOF_5$ не появлялся. В работе приведены результаты анализа сплава вольфрам—рений, проведенного этим способом, но отсутствуют данные о чувствительности и точности определения.

Сообщается о газохроматографическом разделении ряда хлоридов металлов (и в том числе хлоридов технеция и рения) с использованием газа-носителя с добавкой паров хлоридов-комплексообразователей (хлоридов щелочных металлов, магния, бария и иттрия) [154]. Получены также хроматограммы бромида технеция на колонках с бромидами щелочных металлов и гранулированным кварцем [154, 230] и окислов ряда металлов (в том числе технеция и рения) [154, 230, 231].

Стефен и Бехман [231] описали газоадсорбционное разделение индикаторных количеств окислов технеция, рения, рутения, осмия и иридия, а также $HTcO_4$ и $HReO_4$ на колонке из кварца ($100 \times 0{,}8$ *см*), заполненной кварцевыми гранулами (0,32 — 0,63 *мм*). В качестве газа-носителя использовался кислород, аргон или кислород с добавкой паров воды ($P_{H_2O}=150$ *мм* рт. ст.). Для исследования использовали радиоизотопы элементов, разделение контролировали радиометрически. Авторам удалось частично разделить смесь окислов всех перечисленных элементов с использованием кислорода в качестве газа-носителя при программировании температуры в интервале 20—900° С (20 *град/мин*) (рис. VII.20), а также смесь окислов рутения, иридия и технеция с тем же газом-носителем при 280° С.

Группа VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)

Железо в трехвалентном состоянии легко образует комплексы с β-дикетонами. Металлическое железо непосредственно растворяется во многих β-дикетонах с образованием хелатов железа(III), многие из которых, в особенности фторзамещенные, летучи и успешно хроматографируются в микрограммовых количествах [3, 12—14, 16, 17, 20, 24, 26, 42, 46, 114, 119, 128, 193, 232, 233], однако, по-видимому, все изученные комплексы железа в меньших количествах ведут себя в колонках аномально [26, 124]. Предел обнаружения для $Fe(ТФА)_3$ равен $4 \cdot 10^{-9}$ *г*. В связи с этим газохроматографические методы количественного определения железа не нашли широкого применения, хотя несколько методик описано [3, 13, 119, 128] (см. группу IB). Описано также препаративное газохроматографическое разделение ряда β-дикетонатов железа, хрома и алюминия в количестве до 0,1 *г* [123]. Наилучшие результаты были получены при разделении пивалоилтрифторацетилацетонатов.

Авторы работы [22] утверждают, что им удавалось определять трифторацетилацетонат железа(III) с пределом обнаружения $1{,}3 \cdot 10^{-11}$ *г*. Однако эта цифра вызывает сомнение (см. сноску на с. 71.)

Фудзинага и сотр. [24] показали возможность количественного элюирования ацетилацетоната железа(III) из хроматографической колонки при применении газа-носителя с добавкой паров ацетилацетона. Аналогичные результаты были получены с трифторацетилацетонатом железа [23, 46]. Однако пределы обнаружения хелатов в этих работах не указаны.

Ион Fe^{2+} также образует комплексы с β-дикетонами, но попытки хроматографировать их не дали положительных результатов. По-видимому, это объясняется гидратацией этих комплексов или их полимерным строением [229]. Первое предположение подтверждается тем фактом, что ион железа(II) плохо экстрагируется β-дикетонами из водных растворов, но экстракция заметно улучшается при добавлении в систему нейтральных доноров (ДБСО, ТБФ, ДМФ), способных вытеснять воду из координационной сферы

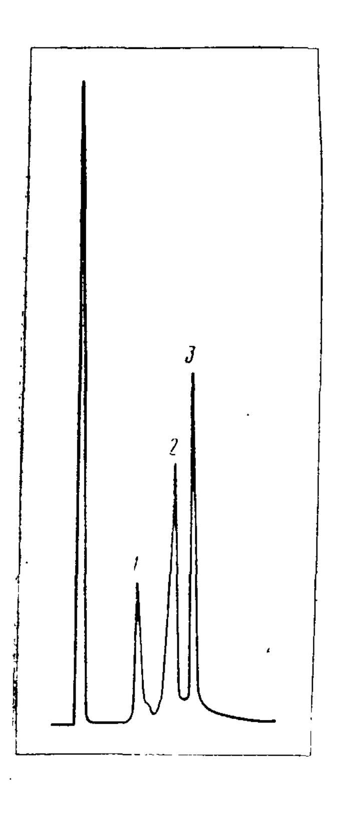


Рис. VII.21. Разделение летучих хелатов железа(II) и никеля(II) состава M^{II} $(ДФГ)_2 \cdot 2ДБСО$ [234]

Колонка из нержавеющей стали (35×0,6 *см*); насадка — 5% дексила-300 на хромосорбе W-HP (80—100 меш); температура программируется от 150 до 220° С (8 *град/мин*)

1 — ДБСО; *2* — хелат Fe(II); *3* — хелат Ni(II)

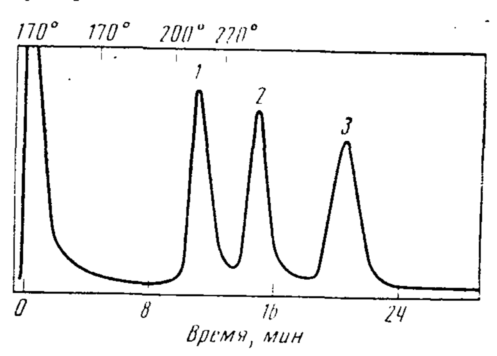


Рис. VII.22. Хроматограмма монотиоацетилацетонатов кобальта(II) (*1*), никеля(II) (*2*) и палладия(II) (*3*) [240]

металла [229, 232, 234]. Показано, что в этом случае образуются разнолигандные комплексы состава $FeL_2 \cdot 2X$, где L — анион β-дикетона, X — нейтральный донор. Такие комплексы пригодны для газовой хроматографии (рис. VII.21), но при работе с малыми количествами также наблюдаются аномальные эффекты [234].

Синтезированы комплексы железа(II) с гексафтормонотиоацетилацетоном [38] и диэтилдитиокарбаминатом [72], однако нет сведений об их газохроматографическом поведении.

Кобальт в трехвалентном состоянии образует прочные комплексы с β-дикетонами. Хелаты кобальта(III) с ГФА и ФОД позволяют определять газохроматографически ультрамикроколичества этого металла [235, 236]. Описано определение кобальта в водных растворах в виде $Co(ФОД)_3$ с использованием ЭЗД. Предел обнаружения достигает $4 \cdot 10^{-11}$ *г* кобальта [236].

К 1 *мл* водного раствора, содержащего кобальт, добавляли 0,2 *мл* 0,5 *М* раствора NaOH, 1 *мл* 0,1 *М* раствора Н—ФОД в бензоле и 0,2 *мл* 35%-ной H_2O_2; раствор нагревали 20 *мин* при перемешивании в закрытой пробирке, отделяли органическую фазу, прибавляли 1 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH и 4 *мл* воды, встряхивали, отделяли органическую фазу и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка размером 60×0,6 *см*, насадка — 5% смазки LSX-3-0295 на газохроме Р (60—80 меш), температура колонки 180° С, детектор — ЭЗД.

Описана также газовая хроматография комплексов кобальта(III) с ПТА [17] и ТФА [24]. Найдено, что, в отличие от фторзамещенных β-дикетонатов, ацетилацетонат кобальта(III) количественно не элюируется даже при использовании газа-носителя с добавлением паров лиганда [24].

Двухвалентный кобальт образует с ГФА, ТФА и ТТФА нелетучие дигидраты [14, 229, 237, 238], которые, по-видимому, непригодны для газовой хроматографии. Замещение гидратной воды нейтральными донорами (ДЭА, ДМФ, ДБСО, ТБФО) позволяет получить летучие разнолигандные комплексы состава $CoL_2 \cdot 2X$ (где L — анион β-дикетона, X — нейтральный донор). Описана газовая хроматография таких комплексов [21, 229, 234, 237, 238]. Однако хроматографические свойства их малоудовлетворительны, поскольку, например, предел обнаружения комплекса $Co(ТФА)_2 \cdot$ 2ДМФ составляет 0,2 *мкг*.

Фудзинага и сотр. [239] показали, что при использовании газа-носителя с добавкой паров лиганда можно количественно определять в одной пробе трифторацетилацетонаты кобальта(II) и кобальта(III).

Масарик и сотр. [72] и Кардуэлл и сотр. [39] сообщили о возможности газохроматографического разделения кобальта(II) и кобальта(III) в виде диэтилдитиокарбаминатов.

Стефен и сотр. [240] описали газохроматографическое разделение монотиоацетилацетонатов кобальта(II), никеля(II) и палладия(II) на колонке (90×0,48 *см*) с 5% апиезона L на универсале В (60—80 меш) при программировании температуры (170—220° С) и температуре испарителя 240° С (рис. VII.22).

Гуревич и сотр. [9] синтезировали биядерные комплексы состава $MCo(ГФА)_3$ (где M — K, Rb, Cs) и исследовали их газохроматографическое поведение (см. рис. VII. 1). Однако в работе ничего не сообщается о возможности использования этих соединений для количественного определения кобальта.

Никель. Комплексы никеля(II) с β-дикетонами представляют собой гидраты. В частности, описан гексафторацетилацетонат никеля $Ni(ГФА)_2 \cdot 5H_2O$ [14]. Хелаты никеля(II) с трифтор- и теноилтрифторацетоном также содержат воду [237, 238]. Возможно, исключение составляет хелат никеля(II) с ДПМ. Эти комплексы возгоняются в вакууме [241, 242], однако для газовой хроматографии и они, по-видимому, малопригодны.

Танака и сотр. [17] синтезировали хелат никеля(II) с ПТА, но не смогли получить удовлетворительной хроматограммы этого комплекса. Как и в случае железа(II) и кобальта(II), замена гидратной воды в комплексе никеля на молекулы нейтрального донора позволяет значительно улучшить его хроматографические свойства. Жакело и Тома синтезировали комплексы никеля и кобальта состава $M(ТФА)_2 \cdot 2ДМФ$ [237] и $M(ТТА)_2 \cdot 2ДЭА$ [21, 238], а Барджет [234] описал хелаты никеля(II), железа(II) и кобальта(II) аналогичного состава с ДФГ и ДБСО. Однако, по-видимому, во всех случаях хроматографические свойства таких комплексов

малоудовлетворительны и в лучшем случае можно хроматографировать лишь микрограммовые количества хелатов.

Никель(II) образует летучие комплексы с β-тиокетонами [243]. Стефен и сотр. [240] описали газохроматографическое разделение монотиоацетилацетонатов кобальта(II), никеля(II) и палладия(II) (см. рис. VII.22). Однако эти авторы не исследовали возможность количественного определения никеля в виде этого комплекса.

Более интересные результаты получены при использовании фторированных β-тиокетонов. Белчер и сотр. [67а] описали газохроматографическое разделение трифтормонотиоацетилацетонатов никеля(II), платины(II) и палладия(II) на колонке из нержавеющей стали (180×0,3 *см*) с 2,5% апиезона L на универсале B при 170° C. Предел обнаружения хелата никеля с использованием пламенно-ионизационного детектора достигал $5 \cdot 10^{-7}$ *г*. Баррет и сотр. [244] разработали газохроматографический метод определения следов никеля в виде $Ni(ТФМТА)_2$ в сплавах, чае и жирах.

Навеску пробы, содержащую 10—20 *мкг* никеля, помещали в химический стакан на 100 *мл*, добавляли 10 *мл* конц. HNO_3 и нагревали до полного выпаривания раствора. Сухой остаток продолжали нагревать еще несколько минут, затем охлаждали, снова приливали азотную кислоту и повторяли описанную процедуру еще 3 раза. Сухой остаток растворяли в нескольких каплях азотной кислоты и доводили объем раствора дистиллированной водой до 25 *мл*. Отбирали 10 *мл* раствора, pH доводили до 1—2 и в течение 1— 2 *мин* пропускали через раствор сероводород. Затем добавляли 10 *мл* буферного раствора и доводили pH до 4,6, добавляя по каплям 0,1 *М* раствор аммиака. Переносили пробу в делительную воронку, добавляли 1 *мл* раствора H—ТФМТА в смеси диэтилового эфира с гексаном [3], встряхивали в течение 30 *сек*. Затем отбирали 1—2 *мкл* органической фазы и анализировали на газовом хроматографе.

Условия разделения. Колонка из нержавеющей стали (180×0,3 *см*), насадка — 2,5% апиезона L на универсале B, температура колонки 170° C, узла ввода пробы 210° C, детектора (пламенно-ионизационного и ЭЗД) 210° C, скорость газа-носителя (азот) 60 *мл/мин*.

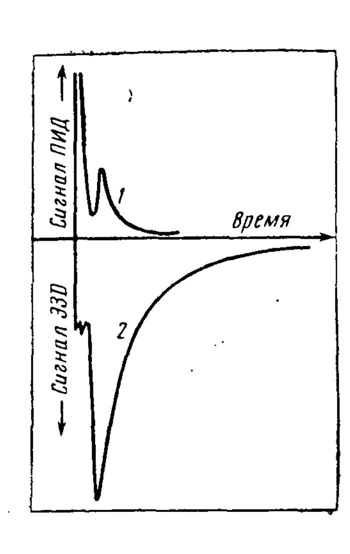
При содержании никеля в чае, равном $1,3 \cdot 10^{-3}$%, стандартное отклонение составляло ±10,8%. Абсолютный предел обнаружения при применении ЭЗД равен $5 \cdot 10^{-11}$ *г* никеля (рис. VII.23).

Определение никеля в виде хелата с ТФМТА описано также в работе [245].

Байер и сотр. [38, 246] синтезировали гексафтормонотиоацетилацетон и исследовали хроматографическое поведение летучих хелатов этого соединения с некоторыми металлами, в том числе с никелем(II). Авторам удалось получить удовлетворительные хроматограммы ряда хелатов на колонке длиной 1,5 *м* с 1% силикона SE-30 на хромосорбе W при 80—100° C. Однако эта работа носит качественный характер.

---

[3] Для получения рабочего раствора H—МТТА 0,2 *г* хелата свинца $Pb(МТТА)_2$ растворяли в 20 *мл* эфира, пропускали через раствор сероводород, отгоняли эфир и доводили объем гексаном до 50 *мл*. Раствор можно хранить в холодильнике в течение нескольких недель.



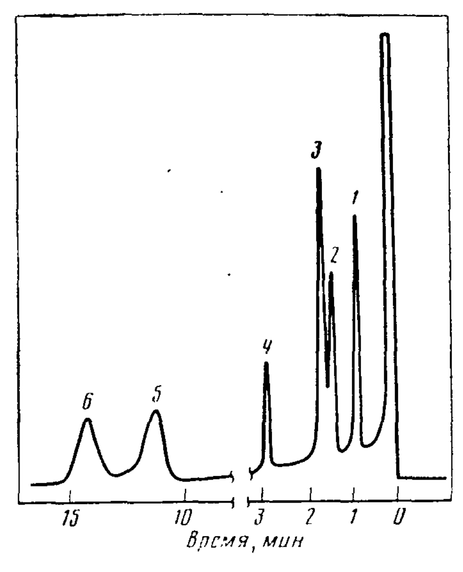


Рис. VII.23. Газохроматографическое определение следов никеля в виде летучего хелата $Ni(MTTA)_2$ [244]

1 — 2 *мкг* хелата никеля, детектор — пламенно-ионизационный; 2 — 0,3 *мкг* хелата никеля, детектор — ЭЗД

Рис. VII.24. Разделение ди(трифторэтил)дитиокарбаминатов ряда металлов [74]

Колонка *стеклянная (60×0,25 см)*; насадка — 5% силикона SE-30 на хромосорбе Q; температура колонки 185° С, узла ввода пробы 220° С; скорость газа-носителя (азот) 30 *мл/мин*; детектор — пламенно-ионизационный
1 — Zn; 2 — Ni; 3 — Cd; 4 — Pb(II); 5 — Sb(III); 6 — Bi(III)

Никель(II) образует летучие комплексы также с β-кетоаминами. Впервые летучие комплексы никеля(II) с 4-имино-2-пентаноном и его газохроматографическое поведение описаны Миядзаки и сотр. [34]. Однако хроматографические свойства полученного комплекса оказались не совсем удовлетворительными. То же относится и к комплексам никеля с другими бидентатными β-кетоаминами [1, 247].

Лучшими газохроматографическими свойствами обладают комплексы никеля с тетрадентатными β-кетоаминами [1, 2, 28—32]. Так, Юден и сотр. [31] определяли пикограммовые количества комплексов никеля и меди с несколькими тетрадентатными β-кетоаминами. Описано газохроматографическое определение следов никеля и меди в тканях мышей [2] и никеля, меди и палладия в стандартных образцах [29] (см. группу IB). Подобно хелатам меди, комплексы никеля с нефторированными тетрадентатными β-кетоаминами в большинстве случаев более летучи, чем комплексы с аналогичными фторсодержащими лигандами.

Никель(II) образует пригодные для газовой хроматографии комплексы также с салицилальдиминами [33] (см. главу III). Описана газовая хроматография комплексов никеля, а также

меди, бериллия и цинка в виде летучих хелатов с 2-пиколилтрифторметилкетоном [70, 248].

Хорошими газохроматографическими свойствами обладает диэтилдитиокарбаминат никеля(II) [39, 72, 75, 229, 249, 250]. Радек и сотр. [37] разработали газохроматографический метод определения никеля, а также цинка и меди в морских донных отложениях в виде диэтилдитиокарбаминатов с применением пламенно-ионизационного детектора. Этим методом удавалось определить никель при содержании его в пробе до 10^{-4}% (см. группу IB). Тавларидис и Нееб [74] определяли 10^{-4}—10^{-6}% никеля в водных растворах наряду с другими элементами в виде диэтил- и ди(трифторэтил)дитиокарбамината (см. группу IVA и рис. VII.14, VII.24). При применении ЭЗД удавалось определять хелат никеля в количестве 3—8 *нг* [75].

Рутений(III) образует со многими β-дикетонами прочные летучие хелаты. В частности, пригодны для использования в газовой хроматографии комплексы рутения с ТФА [24, 192, 251] и с ГФА [235]. Гексафторацетилацетонат рутения(III) удавалось определять с помощью ЭЗД в нанограммовых количествах [235]. Прескот и Рисби [251] разработали хромато-масс-спектрометрический метод определения рутения, осажденного в виде пылевых частиц на фторопластовых фильтрах. Метод предназначен для анализа выхлопных газов автомобилей, снабженных устройством для каталитического дожигания продуктов сгорания топлива.

Фильтр помещали в стеклянную ампулу, добавляли 1 *мл* 11 *М* соляной кислоты и несколько капель 16 *М* азотной кислоты, нагревали до 50° С и выдерживали при этой температуре в течение 1 *час*. Затем добавляли 0,5 *мл* 1,1 *М* соляной кислоты и 0,5 *мл* Н—ТФА, кипятили с обратным холодильником в течение 1 *час*, доводили pH раствора до 6 добавлением 25%-ного раствора карбоната калия, добавляли 0,5 *мл* бензола, закупоривали ампулу и встряхивали в течение 30 *мин*, после чего отделяли толуольный раствор и анализировали на газовом хроматографе на содержание $Ru(ТФА)_3$.

Условия разделения. Колонка стеклянная (55×0,3 *см*), насадка — 5% дексила-300 на супелькопорте (100—120 меш), температура колонки 160° С, скорость газа-носителя (метан) 60 *мл/мин*, детектор — масс-спектрометрический.

Калибровочная кривая, построенная по стандартным растворам $Ru(ТФА)_3$, была линейной в интервале 10^{-5}—10^{-2}%, предел обнаружения достигал $2{,}4 \cdot 10^{-13}$ *г* рутения. Испытания, проведенные на искусственных образцах, показали, что описанным методом воспроизводимо переводится в хелат 31±0,5% рутения. Результаты анализа искусственных образцов (с учетом 31%-ного выхода хелата) удовлетворительно совпали с данными нейтронно-активационного анализа. Практически удавалось определить на фильтре около 0,1 *мкг* рутения.

Недавно описана газовая хроматография окислов ряда элементов, в том числе рутения [231] (см. группу VIIB).

Родий. Хелаты родия(III) со многими β-дикетонами обладают высокой стабильностью [42]. Росс и сотр. [197] хроматографировали родий в виде трифторацетилацетоната на колонке из тефло

не (120×0,15 *см*) с 5% силикона SE-30 на силанизированном диатопорте S (60—80 меш) при 154° С и температуре испарителя 195° С с применением ЭЗД. Предел обнаружения составляет $2{,}2 \cdot 10^{-12}$ *г* родия в пробе, откуда видно, что исследованный хелат обладает хорошими хроматографическими свойствами. По-видимому, хорошими свойствами должны обладать и хелаты родия с ГФА [14, 42] и с ДПМ [241]. Во всех известных нам работах газохроматографические исследования проводились только на искусственных смесях, однако несомненно, что газовая хроматография может быть успешно использована для определения родия (вплоть до очень малых примесей) в объектах, представляющих практический интерес.

Палладий и платина. Палладий(II) образует хелаты с β-дикетонами, однако в литературе почти нет сведений о попытках использовать их в газовой хроматографии. Сиверс и сотр. [3] хроматографировали хелат $Pd(ФОД)_2$ на колонке размером 220×0,6 *см* с 10% силикона SE-30 на газохроме Z (60—80 меш) при температуре колонки 170° С, узла ввода пробы 205° С и детектора (пламенно-ионизационный) 225° С. Однако в работе ничего не сообщается о пригодности этого комплекса для количественного определения палладия.

Описан трифторацетилацетонат и бензоилацетонат платины(II) состава $K[PtL_2X]$ (X=Cl, Br) [259], а также возгоняющийся в вакууме дипивалоилметанат $Pt(ДПМ)_2$ [241], но хроматографическое поведение этих комплексов не изучено. Попытки хроматографировать трифторацетилацетонаты палладия(II) и платины(II) на колонке с 5% дексила-300 не дали положительных результатов [251].

За последнее десятилетие синтезированы летучие комплексы двухвалентных ионов палладия и платины с лигандами, содержащими в качестве доноров атомы O, S или O, N. Стефен и сотр. [240] разделили газохроматографически палладий(II), кобальт(II) и никель(II) в виде монотиоацетилацетонатов состава $M(МТА)_2$ (см. рис. VII. 22). Белчер и сотр. [67а] описали газовую хроматографию трифтормонотиоацетилацетонатов палладия(II), платины(II) и никеля(II) (см. с. 106). Однако пределы обнаружения хелатов палладия и платины довольно высоки (соответственно $8 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ *г* в пробе), что указывает на аномальное поведение этих соединений в колонке.

Гексафтормонотиоацетилацетонаты палладия(II), платины(II) и никеля(II) разделяли на стеклянной колонке (150×0,4 *см*) с 3% силикона OV-17 на хромосорбе W AW всего при 80° С (индексы удерживания $Pd(ГФМТА)_2$ и $Pt(ГФМТА)_2$ равны соответственно 1445 и 1480) [38] (рис. VII.25). Однако пределы обнаружения исследованных хелатов точно не указаны.

По-видимому, из исследованных летучих комплексов палладия и платины наилучшими газохроматографическими свойствами обладают хелаты с тетрадентатными β-кетоаминами [1, 28—30, 32]. Описано определение палладия в медно-никелевых спла-

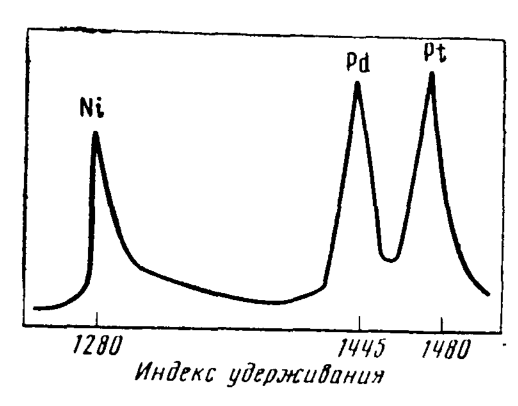


Рис. VII.25. Хроматограмма гексафтормонотиоацетилацетонатов никеля(II), палладия(II) и платины(II) [38]

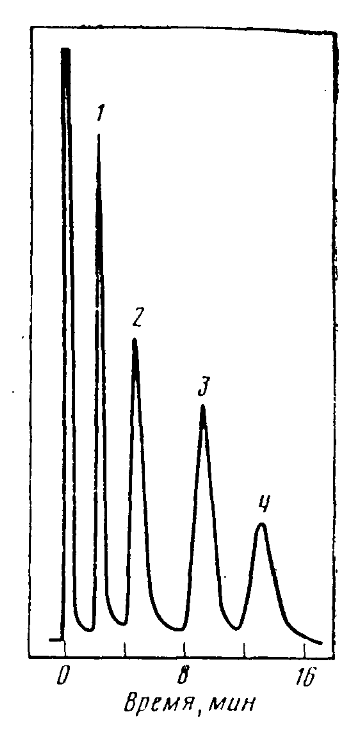


Рис. VII.26. Разделение диэтилдитиокарбаминатов цинка(II) (*1*), никеля(II) (*2*), палладия(II) (*3*) и платины(II) (*4*) [39]

вах [29] в виде хелата с тетрадентатным β-кетоамином H_2(пнАA_2) (см. группу IB).

Кардуэлл и сотр. [39] исследовали в числе ряда летучих комплексов диэтилдитиокарбаминаты палладия(II) и платины(II) и получили хроматограмму этих хелатов на стеклянной колонке (35×0,28 *см*) с 5% силикона OV-101 на силанизированном хромосорбе W при 225° С (рис. VII.26). Однако термогравиметрическое исследование показало, что оба эти соединения возгоняются с заметным разложением, откуда следует, что они мало пригодны для количественного анализа.

Для количественного определения платины в объектах, представляющих практический интерес, газовая хроматография до сих пор не использовалась.

Иридий(III) образует с ацетилацетоном комплекс, возгоняющийся при 260° С и давлении 1 *мм* рт. ст. [260]. Газохроматографические свойства этого комплекса и других β-дикетонатов иридия, по-видимому, не исследованы.

Осмий. Мы не нашли в литературе никаких сведений о газохроматографическом определении осмия в виде летучих комплексов с органическими лигандами. Джувет и Фишер [172] описали попытку газохроматографического определения осмия, иридия и платины в виде гексафторидов. Однако эти соединения разлагались в колонке с образованием черного осадка (по-видимому, свободного металла).

Описана газовая хроматография окислов ряда элементов, в том числе осмия и иридия [230, 231] (см. группу VIIB).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Belcher R., Martin R. J., Stephen W. I.* et al. — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1197—1203.
2. *Uden P. C., Henderson D. E., Kamalizad A.* — J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 591—598.
3. *Sievers R., Connolly J. W., Ross W. D.* — J. Gas Chromatogr., 1967, v. 5, p. 241—247.
4. *Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н., Голубева Л. К.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, с. 939—941.
5. *Ross W. D., Sievers R. E.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 1109—1112.
6. *Belcher R., Dudeney A. W., Stephen W. J.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, p. 625—631.
7. *Belcher R., Perry R., Stephen W. I., Majer I. R.* — Anal. chim. acta, 1969, v. 45, p. 305—309.
8. *Belcher R., Majer I. R., Perry R., Stephen W. I.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, p. 471—478.
9. *Гуревич М. З., Сас Т. М., Степин Б. Д.* и др. — Ж. неорг. хим., 1972, т. 17, с. 1073—1077.
10. *Гуревич М. З., Сас Т. М., Степин Б. Д., Зеленцов В. В.* — Там же, 1971, т. 16, с. 1748—1749.
11. *Соколов Д. Н., Давыдов А. В., Прокофьев С. Ю.* и др. — В кн.: Строение. свойства и применение β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 109—116.
12. *Scribner W. G., Treat W. J., Weis J. D., Moshier R. W.* — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 1136—1139.
13. *Moshier R. W., Schwarberg J. E.* — Talanta, 1966, v. 13, p. 445—456.
14. *Arakawa K., Tanikawa K.* — Japan Analyst, 1967, v. 16, p. 812—815.
15. *Tanikawa K., Hirano K., Arakawa K.* — Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1967, v. 15, p. 915—920.
16. *Butts W. C.* — Diss. Abstr., 1968, v. 29, p. 506.
17. *Tanaka M., Shono T., Shinra K.* — J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1968, v. 89, p. 669—675.
18. *Tanikawa K., Oti H., Arakawa K.* — Japan Analyst, 1970, v. 19, p. 1669—1672.
19. *Kito A., Miyake J., Kobayashi H., Ueno K.* — Ibid., 1971, v. 20, p. 1363—1369.
20. *Kuwamoto T.* — Ibid., 1972, v. 21, p. 445—457.
21. *Jacquelot P., Thomas G.* — J. Chromatogr., 1972, v. 66, p. 121—128.
22. *Dagnall R. M., West T. S., Whitehead P.* — Analyst, 1973, v. 98, p. 647—654.
23. *Kawaguchi H., Sakamoto T., Yoshida Y., Mizuike A.* — Japan Analyst, 1973, v. 22, p. 1434—1439.
24. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 71, p. 141—150.
25. *Sokolov D. N., Davydov A. V., Prokofyev S. Yu.* et al. — J. Chromatogr., 1978, v. 155, p. 241—247.
26. *Hill R. D., Gesser H.* — J. Gas Chromatogr., 1963, v. 1, p. 11—15.
27. *Sakamoto T., Kawaguchi H., Mizuike A.* — J. Chromatogr., 1976, v. 121, p. 383—388.
28. *Belcher R., Pravica M., Stephen W. I., Uden P. C.* — Chem. Communs, 1971, N 1, p. 41—42.
29. *Uden P. C., Henderson D. E.* — J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 309—318.
30. *Belcher R., Blessel K., Cardwell T. J.* et al. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1127—1144.
31. *Uden P. C., Henderson D. E., Burgett C. A.* — Anal. Lett., 1974, v. 7, p. 807—818.
32. *Uden P. C., Blessel K.* — Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 352—356.
33. *Waldman B. A.* — Ph. D.Dis. Univ. of Massachusetts, 1976; *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889.

Miyazaki M., Imanuri T., Kunugi T., Tamura Z. — Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1966, v. 14, p. 117—121.
35. *Uden P. C., Waldman B. A.* — Anal. Lett., 1975, v. 8, p. 91—102.
36. *Richardson M. F., Sievers R. E.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 1895—1906.
37. *Radeck A., Halkiewicz J., Grzybowski J., Lamparczyk H.* — J. Chromatogr., 1978, v. 151, p. 259—262.
38. *Bayer E., Muller H. P., Sievers R. E.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 2012—2014.
39. *Cardwell T. J., Desarro D. J., Uden P. C.* — Anal. chim. acta, 1976, v. 85, p. 415—419.
40. *Karayannis N. M., Corwin A. H.* — J. Chromatogr., 1970, v. 47, p. 247—253.
41. *Kleinmann A., Neeb R.* — Z. anal. Chem., 1977, Bd. 285, S. 107—109.
42. *Мошьер Р., Сиверс Р.* — Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967. 175 с.
43. *Sievers R. E., Wheeler G., Ross W. D.* — J. Gas. Chromatogr., 1966, v. 4, p. 112—117.
44. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K.* — Bull. Inst. Chem. Res., 1968, v. 46, p. 256—264.
45. *Biermann W. J., Gesser H.* — Anal. Chem., 1960, v. 32, p. 1525—1530.
46. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Talanta, 1971, v. 18, p. 429—432.
47. *Моисеева Л. М., Кузнецова Н. М., Степанова Г. Г.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 106—111.
48. *Wolf R. W., Taylor M. L., Kughes B. M.* et al. — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 616—622.
49. *Frame G. M., Ford R. F., Scribner W. G., Curtnicek T.* — Ibid., 1974, v. 46, p. 534—540.
50. *Foreman J. K., Gaugh T. A., Walker E. A.* — Analyst, 1970, v. 95, p. 797—802.
51. *Black M. S., Sievers R. E.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1773—1779.
52. *Kaiser G., Grallath E., Tschöpel P., Tölg G.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 259, S. 257—264.
53. *Taylor M. L., Arnold E. L., Sievers R. E.* — Anal. Lett., 1968, v. 1, p. 735—742.
54. *Taylor M. L., Arnold E. L.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 1328—1334.
55. *Другов Ю. С., Муравьева Г. В., Гринберг К. М., Нестеренко Г. Н., Соколов Д. Н.* — Зав лаб., 1972, т. 38, с. 1305—1311.
56. *Nowier M. H., Cholak J.* — Environ. Sci. and Technol., 1969, v. 3, p. 927—934.
57. *Ross W. D., Sievers R. E.* — Ibid., 1972, v. 6, p. 1955—1964.
58. *Eisentraut K. I., Griest D. J., Sievers R. E.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 2003—2007.
59. *Ross W. D., Sievers R. E.* — Talanta, 1968, v. 15, p. 86—94.
60. *Komiya K., Hayami T., Kawauchi S.* — J. Hyg. Chem. (Japan), 1975, v. 21, p. 3—8.
61. *Sakamoto T., Okada M., Kawaguchi H.* — Japan. Analyst., 1976, v. 25, p. 85—89.
62. *Barratt R. S., Belcher R., Stephen W. I., Uden P. C.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 57, p. 447—452.
63. *Cardwell T. J., Carter M. T.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 2139—2141.
64. *Yamakawa K., Tanikawa K., Arakawa R.* — Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1963, v. 11, p. 1405—1410.
65. *Schwarberg J. E., Sievers R. E., Moshier R. W.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 1828—1830.
66. *Eisentraut K. J., Sievers R. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5254—5256.
67. *Belcher R., Cranley C. R., Majer J. R.* et al. — Anal. chim. acta, 1972, v. 60, p. 109—115.

67а. *Belcher R., Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — Chem. Communs, 1970, N 16, p. 1019—1020.
68. *Okubo T., Aoki F.* — J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1973, N 9, p. 1681—1684.
69. *Okubo T., Aoki F.* — J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1974, v. 69, p. 44—48.
70. *Kito A., Nakane M., Miyake Y.* — Japan Analyst, 1977, v. 26, p. 19—24.
71. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 1278—1281.
72. *Mazaryk J., Krupčik J., Garaj J., Košik M.* — J. Chromatogr., 1975, v. 115, p. 256—258.
73. *Tavlaridis A., Neeb R.* — Naturwissenschaften, 1976, Bd. 63, S. 146—147.
74. *Tavlaridis A., Neeb R.* — Z. anal. Chem., 1976, Bd. 282, S. 17—19.
75. *Ahmad M., Aziz A.* — J. Chromatogr., 1978, v. 152, p. 542—545.
75а. *Kleinmann A., Neeb R.* — Z. anal. Chem., 1977, Bd. 285, S. 107—109.
76. *Dresseman R. C.* — J. Chromatogr. sci., 1972, v. 10, p. 472—476.
77. *Ealy J. A., Shults W. D.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 64, p. 235—240.
78. *Jones P., Nickless G.* — J. Chromatogr., 1973, v. 76, p. 285—289.
79. *Ciupl R., Kovats A., Gavan M.* — Rev. chim. (RSR), 1976, v. 27, p. 251—254.
80. *Luckow V., Rüssel H. A.* — J. Chromatogr., 1978, v. 150, p. 187—190.
81. *Zarnegar P., Mushak P.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 69, p. 389—392.
82. *Longbottom J. E., Dresseman R. C., Lichtenberg J. J.* — J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1973, v. 56, p. 1297—1302.
83. *Chau Y. K., Saiton H.* — Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1974, v. 3, p. 133—138.
84. *Hobo T., Ogura T., Suzuki S., Araki S.* — Japan Analyst, 1975, v. 24, p. 298—309.
85. *Ohkoshi S., Takahashi T., Sato T.* — Ibid., 1973, v. 22, p. 593—604.
86. *Rurg R. von, Farris F., Smith J. C.* — J. Chromatogr., 1974, v. 97, p. 65—69.
87. *Baughman G. L., Carter M. H., Wolf N. L., Zepp R. G.* — Ibid., 1973, v. 76, p. 471—478.
88. *Schwedt G., Rüssel H. A.* — Z. anal. Chem., 1973, Bd. 264, S. 301—303.
89. *Крестовников А. Н., Шейнфинкель Н. Г.* — В кн.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1964, вып. 2, с. 53—58.
90. *Jones P., Nickless G.* — J. Chromatogr., 1973, v. 76, p. 285—290.
91. *Duswalt A. A.* — Dis. Abstr., 1959, v. 20, p. 52.
92. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Ono I.* — J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1965, v. 86, p. 1294—1297.
93. *Schwarberg J. E., Moshier R. W., Walsh J. H.* — Talanta, 1964, v. 11, p. 1213—1218.
94. *Fujinaga T., Ogino I.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 434—439.
95. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K.* — Ibid., 1968, v. 41, p. 763—770.
96. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K.* — Ibid., 1969, v. 42, p. 1278—1281.
97. *Utsunomiya K.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 59, p. 147—151.
98. *Springer C. S., Meek D. W., Sievers R. E.* — Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1105—1109.
99. *Buchtela K., Grass F., Müller G.* — J. Chromatogr., 1975, v. 103, p. 141—151.
100. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1738—1745.
101. *Butts W. C., Banks C. V.* — Ibid., 1970, v. 42, p. 133—136.
102. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — Talanta, 1973, v. 20, p. 363—369.
103. *Sieck R. F., Banks C. V.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 2307—2312.
104. *Utsunomiya K., Shigematsu T.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 303—310.
105. *Burgett C. A., Fritz J. S.* — J. Chromatogr., 1973, v. 77, p. 265—276.
106. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Kimoto T.* — Talanta, 1976, v. 23, p. 753—760.
107. *Fontaine R., Santoni B., Pommier C., Guiochon G.* — Chromatographia, 1970, v. 3, p. 532—533.

108. *Sieck R. F., Richard J. J., Iversen K., Banks C. V.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 913—917.
109. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 71, p. 141—150.
110. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* — Mem. Fac. Sci. Kyoto Univ., Ser. Phys., Astrophys., Geophys. and Chem., 1974, v. 34, p. 301—307.
111. *Swain U. A., Karraker D. G.* — Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1766—1770.
112. *Давыдов А. В., Мясоедов Б. Ф., Травников С. С.* — ДАН СССР, 1975, т. 225, № 5, с. 1075—1078.
113. *Давыдов А. В., Мясоедов Б. Ф., Травников С. С., Федосеев Е. В.* — Радиохимия, 1978, т. 20, с. 257—264.
114. *Мишин В. И., Добычин С. Л.* — Ж. прикл. хим., 1970, т. 43, с. 1584—1587.
115. *Utsunomiya K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2688—2693.
116. *Ross D. W.* — Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 1596—1602.
117. *Sievers R. E., Moshier R. W., Morris M. L.* — Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 966.
118. *Dano T., Ishihara Y., Saito K., Nakarama T.* — Japan Analyst, 1966, v. 15, p. 181—190.
119. *Morie G. P., Sweet T. R.* — Anal. chim. acta, 1966, v. 34, p. 314—321.
120. *Genty C., Houin C., Malherbe P., Schott R.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 235—240.
121. *Miyazaki M., Kaneko H.* — Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1970, v. 18, p. 1933—1939.
122. *Lee M. L., Burell D. C.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 66. p. 245—250.
123. *Belcher R., Jenkins C. R., Stephen W. I., Uden P. C.* — Talanta, 1970, v. 17, p. 455—460.
124. *Uden P. C., Jenkins C. R.* — Ibid., 1969, v. 16, p. 893—901.
125. *Brown L. M., Mazdiyasni K. S.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 1243—1250.
126. *Schwarberg I. E., Moshier R. W., Walsh J. G.* — Talanta, 1964, v. 11, p. 1213—1218.
127. *Morie G. P., Sweet T. R.* — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 1552—1557.
128. *Morie G. P.* — Dis. Abstr., 1966, v. 27, p. 1380.
129. *Анваер Б. И., Другов Ю. С.* — Газовая хроматография неорганических веществ. М.: Химия, 1976, с. 163.
130. *Нестеренко Г. Н., Соколов Д. Н.* — Ж. аналит. хим., 1979, т. 34, с. 1958—1961.
131. *Bock R., Monerjan A.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 235, S. 317—321.
132. *Wachi F. M.* Dis. Univ. of Illinois, 1959.
133. *Freiser H.* — Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 1440—1446.
134. *Juvet R. S., Wachi F. M.* — Ibid., 1960, v. 32, p. 290—294.
135. *Власов Л. Г., Сычев Ю. Н., Лапицкий А. В.* — Вестн. МГУ. Сер. хим., 1962, т. 17, № 6, с. 55—57.
136. *Sie S. T., Bleumer J. P., Rijnders G. W.* — Separat. Sci., 1966, v. 1, p. 41—72.
137. *Dennison J. E., Freund H.* — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 1766—1773.
138. *Stumpp E.* — Nachr. Chem. Techn., 1966, Bd. 14, S. 224.
139. *Sackmann H., Losse A., Wilke J.* — Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem. Geol. und Biol., 1966, N 2, S. 269.
140. *Sievers R. E., Wheeler G., Ross W. D.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 306.
141. *Stumpp E.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 242, S. 225—233.
142. *Brazhnikov V. V., Moseva L. I., Sakodynsky K. I.* — J. Chromatogr., 1968, v. 38, p. 244—251.
143. *Brazhnikov V. V., Moseva L. I., Sakodynsky K. I.* — Ibid., p. 287—293.
144. *Агмулов Н. Х., Зуева М. В., Девятых Г. Г.* — Ж. аналит. хим., 1969, т. 24, с. 1220—1222.
145. *Parissakis G., Vranti-Piscou D., Kontoyannakos I.* — J. Chromatogr., 1970, v. 52, p. 461—468.
146. *Parissakis G., Vranti-Piscou D., Kontoyannakos I.* — Z. anal. Chem., 1971, Bd. 254, S. 188—190.

147. *Chesler S. N., Juvet R. S.* — J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11, p. 320—326.
148. *Tohyama I., Otozai K.* — Z. anal. Chem., 1974, Bd. 271, S. 117—120.
149. *Sievers R. E.* — In: American Chemical Society. 16th Annual Symposium on Analytical Chemistry. Tucson, Arizona, June 1963; Chem. and Eng. News, 1963, v. 41, p. 41—42.
150. *Stockley J. R.* — Dis. Abstr., 1966, v. 27, p. 1388.
151. *Chattoray S. C., Lynch C. T., Mazdiyasni K. S.* — Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 2501—2508.
152. *Sievers R. E., Ponder B. W., Morris M. L., Moshier R. W.* — Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 693—697.
153. *Pommier C., Eon C., Fould H., Guiochon G.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, N 4, p. 1401—1408.
154. *Rudolf I., Bächmann K., Steffen A., Tsalas S.* — In: Proceedings of 18th International Conference Coordination Chemistry. Sao Paulo, 1977, p. 173.
155. *Sie S. T., Bleumer J. P., Rijnders G. W.* — Separat. Sci., 1968, v. 3, p. 165—183.
156. *Tadmor J.* — J. Gas Chromatogr., 1964, v. 2, p. 385—391.
157. *Becker H. I., Chevallier J., Spitz J.* — Z. anal. Chem., 1969, Bd. 247, S. 301—305.
158. *Бражников В. В., Сакодынский К. И.* — Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1969, вып. 3, с. 110—113.
159. *Parissakis G., Vrantu-Piscou D., Kontoyannakos J.* — Chromatographia, 1970, v. 3, p. 541—546.
160. *Otozai K., Tohyama I.* — Z. anal. Chem., 1975, Bd. 274, S. 353—357.
161. *Зуева М. В., Дудоров В. Я., Аглиулов Н. Х., Салганский Ю. М.* — Ж. аналит. хим., 1976, т. 31, с. 185—187.
162. *Kraus M., Amiel S.* — Israel Atomic Energy Commiss. (Repts), 1968, N 1168, p. 102—104.
163. *Kadeg R., Christian G.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 88, p. 117—124.
164. *Belcher R., Majer I. R., Stephen W. I.* et al. — Ibid., 1970, v. 50, p. 423—431.
165. *Belcher R., Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. C.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 1017—1030.
166. *Jaquelot P., Thomas G.* — Bull. Soc. chim. France, 1970, N 8/9, p. 3167—3169.
167. *Jaquelot P., Thomas G.* — Compt. Rend. Acad. Sci., 1972, v. 272, p. 448—454.
168. *Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н.* — Ж. аналит. хим., 1975, т. 30, с. 2377—2381.
169. *Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 81—86.
170. *Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н.* — Зав. лаб., 1976, т. 42, с. 1172—1174.
171. *Dilli S., Patsalides E.* — J. Chromatogr., 1977, v. 130, p. 251—259.
172. *Juvet R. S., Fisher R. L.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 1860—1865.
173. *Сычев Ю. Н., Власов Л. Г., Лапицкий А. В.* — В кн.: Исследование в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М.; Л.: Наука, 1965, с. 238—240.
174. *Lorine A. J., Stevenson F. D.* — J. Chromatogr., 1968, v. 35, p. 577—584.
175. *Juvet R. S., Fisher R. L.* — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 1752—1756.
176. *Schwedt G.* — Diss. Dokt. Naturwiss. Fak. Math. und Naturwiss. Techn. Univ. Hannover, 1971.
177. *Schwedt G., Rüssel H. A.* — Chromatographia, 1972, v. 5, p. 242—246.
178. *Daughtrey E. H., Fitchett A. W., Mushak P.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 79, p. 199—206.
179. *Parissakis G., Iatridis B.* — J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 737—743.
180. *Iatridis B., Parissakis G.* — Ibid., 1976, v. 122, p. 505—513.
181. *Девятых Г. Г., Зорин А. Д., Фролов И. Ф., Руновская И. В.* — Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР, 1968, т. 16, с. 159.
182. *Иванова Н. Т., Вислых Н. А., Сявцилло С. В.* — В кн.: Новые сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: НИИТЭХИМ, 1978, с. 25—29.

183. *Зорин А. Д., Агафонов И. Л., Ларин Н. В.* и др. — В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 146—152.
184. *Sakamoto T., Kawaguchi H., Mizuike A.* — Japan Analyst, 1976, v. 25, p. 81—85.
185. *Skogerboe R. K., Bejmuk A. P.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 94, p. 297—305.
186. *Pitak O.* — Chromatographia, 1969, v. 2, p. 304—308.
187. *Рудневский Н. К., Вяхирев Д. А., Демарин В. Т.* и др. — В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.: Реф. докл. и сообщ., № 5. М.: Наука, 1975, с. 5.
188. *Вяхирев Д. А., Зуева М. В., Лукьянова А. И.* — В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1976, с. 60—62.
189. *Rudolf J., Bächmann K.* — Chromatographia, 1977, v. 10, p. 731—743.
190. *Iatridis B., Parissakis G.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 89, p. 347—354.
191. *Соколов Д. Н., Вакин Н. А.* — Зав. лаб., 1973, т. 39. с. 274—275.
192. *Veening H., Huber J. F.* — J. Gas Chromatogr., 1968. v. 6, p. 326—330.
193. *Albert D. K.* — Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 2034—2037.
194. *Wolf W. R.* — Ibid., 1976, v. 48, p. 1717—1721.
195. *Juvet R. S., Durbin R. P.* — Ibid., 1973, v. 45, p. 729—734.
196. *Serravallo F. A., Risby T. H.* — J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 585—591.
197. *Ross W. D., Sievers R. E., Wheeler G.* — Anal. Chem.. 1965, v. 37, p. 598—604.
198. *Zado F. M., Juvet R. S.* — Ibid., 1966, v. 38, p. 569—573.
199. *Fontaine R., Pommier C., Guiochon G.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, N 5, p. 1685—1690.
200. *Kutal C., Sievers R. E.* — Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 897—903.
201. *Hileman F. D., Sievers R. E., Hess G. G., Ross W. D.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1126—1130.
202. *Tanikawa K.* — Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1976, v. 24, p. 1954—1956.
203. *Ross W. D., Shafik T.* — J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11, p. 46—49.
204. *Savory J., Mushak P., Roszel N. D., Sunderman F. W.* — Fed. Proc., 1968, v. 27, p. 777—781.
205. *Savory J., Mushak P., Sunderman F. W.* — Clin. Chem., 1969, v. 15, p. 790—792.
206. *Savory J., Mushak P., Sunderman F. W.* — J. Chromatogr. Sci., 1969, v. 7, p. 674—677.
207. *Savory J., Mushak P., Sunderman F. W., Roszel N. D.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 294—297.
208. *Hansen L. C., Serilner W. G., Gilbert T. W., Sievers R. E.* — Ibid., 1971, v. 43, p. 349—353.
209. *Booth G. H., Darby W. J.* — Ibid., p. 831—834.
210. *Savory J., Gleun M. T., Ahlstrom J. A.* — J. Chromatogr. Sci., 1972, v. 10, p. 247—250.
211. *Black M. S., Sievers R. E.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 1872—1878.
212. *Yeh Si-Jung, Ke Chin-Nan.* — J. Clin. Chem. Soc., 1973, v. 20, p. 129—132.
213. *Gosink T. A.* — Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 165—167.
214. *Lovett R. J., Lee G. F.* — Environ. Sci. and Technol., 1976, v. 10, p. 67—71.
215. *Jambor L. G., Sievers R. E.* — In: Proceedings of 18th International Conference on Coordination Chemistry. San Paulo, 1977, p. 172.
216. *Первов В. С., Суховерхов В. Ф., Подзолко Л. Г., Крутиков А. Б.* — В кн.: 5-й Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов: Тез. докл. М.: Наука, 1978, с. 277.
217. *Макаренко В. Г., Федоров В. А., Ефремов Е. А.* и др. — Ж. аналит. хим., 1975, т. 30, с. 1183—1186.
218. *Nakashima S., Toei K.* — Talanta, 1968, v. 15, p. 1475—1476.
219. *Kirichide K., Orosi Y.* — Anal. Instrum. (Japan), 1969, v. 7, p. 3—6.
220. *Shimoishi Y.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 64, p. 465—468.
221. *Iordanov N., Daskalova K., Rizov N.* — Talanta, 1974, v. 21, p. 1217—1220.

222. *Shimoishi Y.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 2797—2801.
223. *Shimoishi Y., Toei R.* — Talanta, 1970, v. 17, p. 165—168.
224. *Shimoishi Y.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 3370—3372.
225. *Shimoishi Y.* — Ibid., 1974, v. 47, p. 997—999.
226. *Burgett C. A.* — Anal. Lett., 1974, v. 7, p. 799—804.
227. *Stijve T., Cardinale E.* — J. Chromatogr., 1975, v. 109, p. 239—245.
228. *Алейников Н. Н., Соколов Д. Н., Голубева Д. К.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 11, с. 2614—2616.
229. *Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н., Волков С. В.* — В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 90—94.
230. *Rudolf I., Bächmann K., Steffen A., Tsalas S.* — Microchim. acta, 1978, v. 1, p. 471—473.
231. *Steffen A., Bächmann K.* — Talanta, 1978, v. 25, p. 551—554.
232. *Tomazič B. B., O'Laughlin I. W.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1519—1526.
233. *Lanza P., Taddia M.* — Ann. chim. (Ital.), 1972, v. 62, p. 513—518.
234. *Burgett C. A.* — J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11, p. 611—617.
235. *Veening U., Bachman W. E., Wilkinson D. M.* — J. Gas Chromatogr., 1967, N 5, p. 248—252.
236. *Ross W. D., Scribner W. G., Sievers R. E.* — Gas Chromatography, 1970. London: Butterworth, 1971, p. 369, 379.
237. *Jaquelot P., Thomas G.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, N 2, p. 702—705.
238. *Jaquelot P., Meille J. P., Thomas G.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 60, p. 335—343.
239. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S., Sagiura K.* — Mem. Fac. Sci. Kyoto Univ., Ser. Phys., Astrophys., Geophys. and Chem., 1974, v. 34, p. 309—319.
240. *Stephen W. I., Thomson I. J., Uden P. G.* — Chem. Communs, 1969, N 6, p. 269—270.
241. *Berg E. W., Herrera N. M.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 70, p. 117—126.
242. *Berg E. W., Reed K. P.* — Ibid., 1968, v. 42, p. 207—212.
243. *Chaston S. H., Livingstone S. E., Lockyr T. H.* et al. — Austral. J. Chem., 1965, v. 18, p. 673—678.
244. *Barratt R. S., Belcher R., Stephen W. I., Uden P. C.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 59, p. 59—73.
245. *Uhlemann E., Morgenstern R.* — Z. Chem., 1977, Bd. 17, S. 405—411.
246. *Bayer E., Müller H. P.* — Tetrahedron Lett., 1971, N 6, p. 533—539.
247. *Uden P. C., Henderson D. E.* — Analyst, 1977, v. 102, p. 889—916.
248. *Kito A., Nakane M., Miyaki Y.* — Japan Analyst, 1977, v. 26, p. 19—24.
249. *D'Ascenzo G., Wendlandt W. W.* — J. Therm. Anal., 1969, v. 1, p. 423—428.
250. *Krupčik J., Garai J., Holotík S.* et al. — J. Chromatogr., 1975, v. 112, p. 189—196.
251. *Prescott S. R., Risby T. H.* — Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 562—564.
252. *Sokolov D. N., Vakin N. A.* — J. Chromatogr. Sci., 1972, v. 10, p. 417—419.
253. *Соколов Д. Н., Сойфер Л. М.* — Зав. лаб., 1969, т. 35, с. 1025—1027.
254. *Sokolov D. N.* — J. Chromatogr., 1970, v. 47, p. 320—327.
255. *Daughtrey E. H., Fitchett A. W., Mushak P.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 79, p. 199—206.
256. *Zvarova T. S., Zvara J.* — J. Chromatogr., 1969, v. 44, p. 604—608.
257. *Zvarova T. S., Zvara J.* — Ibid., 1970, v. 49, p. 290—292.
258. *Зварова Т. С.* — Радиохимия, 1973, т. 15, с. 542—548.
259. *Gibson D., Lewis J., Oldham C.* — J. Chem. Soc., A, 1966, p. 1453—1456.
260. *Dwyer F. P., Sargeson A. M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 984—991.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени синтезированы летучие соединения почти всех элементов периодической системы. На примере существующих методик газохроматографического определения бериллия, алюминия, хрома, ванадия, никеля, цинка и ряда других металлов видно, что газовая хроматография по чувствительности и точности уже теперь вполне способна конкурировать с такими традиционными аналитическими методами, как спектроскопия, нейтронно-активационный анализ и масс-спектрометрия. Однако из-за аномального поведения летучих соединений в хроматографических колонках пока еще нельзя определять газохроматографически следовые количества щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, актинидов, титана, молибдена, вольфрама и некоторых других.

Первоочередной задачей газовой хроматографии является разработка высокочувствительных методов определения этих элементов. К решению этой задачи можно идти двумя путями. Первый из них лежит в направлении поиска новых комплексообразователей, позволяющих получить прочные летучие соединения металлов, не проявляющие аномального поведения в колонках. Можно, в частности, предположить, что будут синтезированы новые полидентатные лиганды, содержащие в молекуле по нескольку хелатных и нейтральных донорных групп, в результате чего одна молекула лиганда будет давать летучие и валентно- и координационно насыщенные комплексы с ионами, имеющими координационные числа 5, 6, 7, 8 и более. Возможно, что введение фтора в подходящие места молекулы лиганда позволит увеличить летучесть полученных комплексов. Не исключено, что будут найдены и другие типы пригодных для газовой хроматографии летучих соединений металлов.

Другой путь заключается в детальном исследовании процессов, приводящих к аномальному поведению уже известных летучих хелатов металлов в колонках, и в поиске способов устранения нежелательных эффектов. Результатом исследований в этом направлении может быть появление новых хроматографических насадок, исключающих сорбцию хелатов и химическое взаимодействие с ними, а также дальнейшее развитие методов газовой хроматографии с модифицированной подвижной фазой и разработка других специальных вариантов газовой хроматографии. Можно надеяться, что развитие исследований в этих направлениях в конце концов приведет к решению поставленной задачи.

Приложение

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

β-Дикетоны. Наиболее общим способом получения β-дикетонов является реакция Клайзена, состоящая в конденсации сложных эфиров одноосновных кислот с кетонами в присутствии щелочных реагентов: металлического натрия, этилата, амида или гидрида натрия. В сборнике «Органические реакции» [1] собран обширный материал по синтезу различных β-дикетонов. Упоминаемые в этой книге ацетилацетон, трифторацетилацетон, гексафторацетилацетон, пивалоилтрифторацетон и 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметилоктан-4,6-дион получаются с хорошим выходом при использовании этилата или амида натрия. Хуже обстоит дело с дипивалоилметаном. При применении этилата натрия реакция практически не идет, а в присутствии амида натрия выход весьма невысок — около 20%. Копецки и сотр. [2] рекомендуют при получении значительных количеств вещества применять в качестве щелочного реагента гидрид натрия, что обеспечивает выход 60—70%.

Получение трифторацетилацетона (Н—ТФА) [8]. К суспензии, содержащей 1,05 моля этилата натрия в 100 *мл* сухого эфира или бензола, добавляют по каплям при перемешивании 1 моль этилтрифторацетата, а затем 1 моль ацетона. Реакционную смесь оставляют стоять в течение суток, затем упаривают досуха под вакуумом, нагревают до 90° С и выдерживают в течение 12 *час* для удаления следов этанола. Твердый остаток (натриевую соль трифторацетилацетона) растворяют в эфире и обрабатывают 10%-ной серной кислотой. Эфирный слой отделяют, водный слой еще раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют, сушат хлоридом кальция, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Температура кипения трифторацетилацетона 107° С; выход около 80%; n_D=1,3893/21° С.

β-Тиокетоны получают при взаимодействии разбавленного раствора соответствующего β-дикетона в спирте с газообразным сероводородом при низкой температуре [3]. В ранних работах очистку полученных продуктов проводили путем перевода их в хелат свинца, однако этот способ не позволяет очистить продукт от остатков исходного β-дикетона. Поэтому позднее предлагалось тиокетон не чистить, а получать с его помощью требуемые хелаты металлов и проводить их очистку возгонкой или перекристаллизацией [4]. Предложен также другой метод, основанный на реакции хлорпроизводного β-кетоенола с кислым сульфидом натрия [5]. Этот метод позволяет получить β-тиокетоны, свободные от примеси β-дикетона.

Получение трифтормонотиоацетилпивалоилметана (Н—МТТАПМ) [4]. Сухой хлористый водород барботируют со скоростью 150 *мл/мин* в течение 4 *час* через спиртовый раствор пивалоилтрифторацетона (Н—ПТА) (10 *мл* Н—ПТА в 400 *мл* этанола) на ацетоно-углекислотной бане при температуре —70° С. Затем через раствор в течение 3 *час* барботируют сухой сероводород (32 *г* сероводорода в час). Образуется розовая реакционная смесь, которую оставляют стоять 12 *час* при комнатной температуре (цвет смеси при стоянии переходит в темно-красный). Затем смесь выливают струйкой при перемешивании в 600 *мл* дистиллированной воды и раствор 4 раза экстрагируют порциями по 100 *мл н*-гексана. Гексановые вытяжки объединяют, промывают несколько раз дистиллированной водой и сушат безводным сульфатом магния. Полученный раствор Н—МТТАПМ в гексане используют для получения хелатов металлов, не выделяя Н—МТТАПМ в чистом виде. Хелаты могут быть загрязнены пивалоилтрифторацетилацетонатами и поэтому нуждаются в очистке.

Получение гексафтормонотиоацетилацетона (Н—ГФМТА) [5]. Исходным веществом для получения Н—ГФМТА является 2-хлор-1,1,1,5,5,5-гексафтор-4-оксопентен-2 (ГФА—Cl), который получают следующим образом. К 100 *мл* очищенного тионилхлорида добавляют 2 *мл* диметилформамида и нагревают смесь до 40—50° С в трехгорлой колбе, снабженной холодильником, хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой. В течение 3 *час* медленно добавляют 40 *мл* (52 *г*) гексафторацетилацетона. Реакционную смесь нагревают при 90—100° С в течение 3 *час*. Образовавшийся ГФА—Cl можно отогнать в виде азеотропа с температурой кипения 65—75° С. Продукт выливают в ледяную воду. По окончании гидролиза избытка тионилхлорида органический слой промывают водой и сушат над сульфатом магния. Затем выделяют ГФА—Cl фракционной перегонкой (температура кипения 75—78° С). Выход — 31,2 *г*, что составляет 53% от теоретического. Полученный продукт используют для синтеза гексафтормонотиоацетилацетона (Н—ГФМТА), который описан ниже.

22,4 *г* (0,4 моля) NaHS растворяют в 250 *мл* абсолютного этанола в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и холодильником с хлоркальциевой трубкой. В атмосфере азота постепенно добавляют в течение 1 *час* раствор 45,2 *г* (0,2 моля) ГФА—Cl в 50 *мл* абсолютного этанола. Реакционная смесь постепенно краснеет по мере выделения сероводорода. Смесь нагревается до 40—50° С, при этом происходит осаждение хлорида натрия. После добавления всего количества ГФА—Cl реакционную смесь перемешивают в течение 1 *час* в атмосфере азота, затем охлаждают и быстро отфильтровывают хлорид натрия через стеклянный фильтр. Полученный раствор упаривают, а оставшееся масло растворяют в сухом эфире и снова фильтруют через стеклянный фильтр. Через эфирный раствор в течение 1 *час* барботируют сухой хлористый водород, при этом раствор желтеет и вновь выпадает в осадок хлорид натрия. Эфирный раствор еще раз фильтруют через стеклянный фильтр, упаривают на роторном испарителе и оставшееся желтое масло фракционируют в вакууме. Основная фракция кипит при 75—78° С (12 *мм* рт. ст.). Выход Н—ГФМТА 16,5 *г*, что составляет 37% от теоретического.

β-Кетоамины получают обычно непосредственным взаимодействием β-дикетона с аммиаком или амином [6]. Описаны различные модификации этого метода, позволяющие повысить выход и чистоту получаемого продукта [7].

Получение аминотрифторацетилацетона (Н—АТФА) [7]. К 10%-ному раствору трифторацетилацетона в смеси хлороформа с этанолом (1 : 3) добавляют 5—10-кратный избыток водного раствора аммиака. Если при этом не удается получить однородный раствор, следует добавить еще немного этанола. Раствор при перемешивании упаривают в открытой чашке при комнатной температуре в течение 24 *час*. В результате образуется двухфазная система. Отделив хлороформный слой, из него выделяют упари-

ванием кетоамин с 60—70%-ным выходом. Кетоамин чистят возгонкой в вакууме и затем на колонке с силикагелем длиной 60 *см*, используя в качестве элюента смесь ацетон : бензол (1 : 2.) Примеси остаются в колонке, а кетоамин элюируется менее чем за 10 *мин*.

Получение N,N'-этилен-*бис* (трифторацетилацетонимина) (H_2эпТФA_2) [7]. Раствор, содержащий 40 *мл* трифторацетилацетона в 150 *мл* 95%-ного этанола, нагревают до 70° С, добавляют 12 *мл* этилендиамина, выдерживают при этой температуре 30 *мин* и охлаждают на ледяной бане. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают. Добавочное количество продукта можно получить упариванием этанольного раствора. Продукт чистят перекристаллизацией из этанола. Выход достигает 50%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хаузер Ч. Р., Свэмер Ф. В., Адамс Дж. Т.* — Органические реакции. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, сб. 8, с. 90.
2. *Kopecky K. P., Nonhebel D., Morris G., Hammond G.* — J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1036—1040.
3. *Chaston S. H. H., Livingstone S. E., Lockyr T. H.* et al. — Austral. J. Chem., 1965, v. 18, p. 673—679.
4. *Belcher R., Stephen W. J., Thomson I. J., Uden P. C.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 1017—1030.
5. *Bayer E., Müller H. P., Sievers P.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 2012—2014.
6. *Combes A., Combes C.* — Bull. Soc. Chim. Paris, 1892, v. 3, p. 778—784.
7. *Belcher R., Martin R. J., Stephen W. J.* et al. — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1197—1203.
8. *Reid J. C., Calvin M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2948—2954.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Дмитрий Николаевич Соколов

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Утверждено к печати
Научным советом по неорганической химии
и Отделением ордена Ленина
Института химической физики

Редактор издательства Р. А. Баранова
Художник А. С. Гейнца
Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор Р. Г. Грузинова
Корректоры И. А. Талалаі, В. А. Шварцер

ИБ № 21157

Сдано в набор 01.04.81.
Подписано к печати 21.07.81.
Т-24229. Формат $60 \times 90^1/_{16}$
Бумага типографская № 1
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 7,75. Усл. кр.-отт. 7,87. Уч.-изд. л. 8,9
Тираж 1450 экз. Тип. зак. 248
Цена 1 р. 30 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

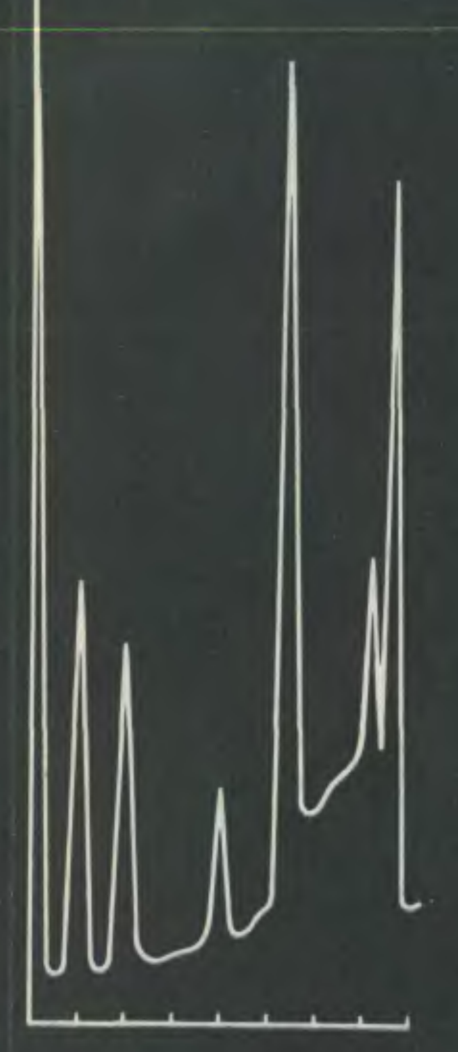
Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
41	4 св.	галиевый	геливый
110	рис. VII. 26 1 св.	диэтилиди-	диэтилди-
124	выходные данные	хелатов	комплексов

Д. Н. Соколов

Опечатки, отмеченные в этой таблице, исправлены в тексте

Фотографировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

АКАДЕМИЯ НАУК СССР



Д. Н. Соколов

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ